

Hydrogenolyse cellulosehaltiger Biomasse zur Herstellung von Polyolen

Von der Katalysatorherstellung und Optimierung bis zum Bioraffinerie-Konzept
Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Katarína Fabičovicová aus Trenčín
2017 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Hydrogenolyse cellulosehaltiger Biomasse zur Herstellung von Polyolen

Von der Katalysatorherstellung und Optimierung zum Bioraffinerie-Konzept

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Ing. Katarína Fabičovicová

aus Trenčín, Slowakei

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. G. H. Vogel
Tag der Einreichung:	15. September 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	23. Januar 2017

Darmstadt 2017

D-17

Veröffentlichungen

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in der Zeit vom 01. Februar 2012 bis 29. Februar 2016 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

K. Fabičovicová, O. Malter, M. Lucas, P. Claus

Hydrogenolysis of cellulose to valuable chemicals over activated carbon supported mono- and bimetallic nickel/tungsten catalysts.

Green Chemistry **2014**, 16, 3580-3588.

Online 15. Mai 2014, DOI: 10.1039/C4GC00664J

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

From microcrystalline cellulose to hard- and softwood-based feedstocks: their hydrogenolysis to polyols over a highly efficient ruthenium-tungsten catalyst.

Green Chemistry **2015**, 17, 3075-3083.

Online 20. März 2015, DOI: 10.1039/C5GC00421G

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

From barley straw to valuable polyols: a sustainable process using ethanol/water mixtures and hydrogenolysis over ruthenium-tungsten catalyst.

ChemSusChem **2016**.

Online 25. August 2016, DOI: 10.1002/cssc.201600695

Vorträge

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Hydrogenolysis of cellulose into polyols over in-situ reduced nickel catalysts.

46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13.-15. März 2013, Weimar/Deutschland (Workshop Beitrag)

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Cellulose conversion via one-pot hydrogenolysis over carbon-supported tungsten catalysts with nickel or ruthenium.

47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12.-14. März 2014, Weimar/Deutschland

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

From cellulose to valuable products via one-pot hydrogenolysis over carbon-supported tungsten catalysts with nickel or ruthenium.

The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 1.-6. Juni 2014, Kyoto/Japan

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Production of valuable chemicals via cellulose hydrogenolysis over carbon-supported tungsten catalysts with nickel or ruthenium.

22th European Biomass Conference and Exhibition, 23.-26. Juni 2014, Hamburg/Deutschland

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Production of valuable liquid products from cellulose over ruthenium-tungsten catalysts on activated carbon.

Frontiers in Biorefining 2014, 21.-24. Oktober 2014, St. Simons Island/Georgia/USA

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Hydrogenolysis of cellulose over supported ruthenium catalysts as an effective green process for production of valuable polyols.

3rd International Symposium on Green Chemistry, 03-07. Mai 2015, La Rochelle/Frankreich

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Stand up to oil: Production of valuable polyols by direct hydrogenolysis of cellulose over Ru-W catalysts supported on activated carbon.

23rd European Biomass Conference & Exhibition, 01.-04. Juni 2015, Wien/Österreich

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Conversion of cellulose and lignocellulosic based feedstock over heterogeneous catalysts into liquid polyols.

2nd International Conference on Past and Present Research Systems of Green Chemistry, 14.-16. September 2015, Orlando/Florida/USA

Poster

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Hydrogenolysis of Cellulose into Polyols over in-situ Reduced Nickel Catalysts.

46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13.-15. März 2013, Weimar/Deutschland

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Hydrogenolysis of Cellulose into Polyols over in-situ reduced nickel-promoted tungsten carbides.

23rd North American Catalysis Society Meeting, 02.-07. Juni 2013, Louisville/Kentucky/USA

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Hydrogenolysis of Cellulose into Polyols over different nickel catalysts supported on tungsten carbides.

The 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis, 13.-17. Oktober 2013, Taipei/Taiwan

J. T. Doerfer, K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

One-pot Hydrogenolysis of Cellulose and Real Biomass with Ruthenium Containing Catalysts.

Frontiers in Biorefining 2014, 21.-24. Oktober 2014, St. Simons Island/Georgia/USA

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

From sustainable cellulosic feedstock to valuable chemicals via hydrogenolysis catalyzed by solid Ru-W/AC.

48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2015, Weimar/Deutschland

K. Fabičovicová, M. Lucas, P. Claus

Production of valuable polyols over supported ruthenium-tungsten catalysts from cellulose and lignocellulosic biomass in a biorefinery.

3rd International Congress on Catalysis for Biorefineries, 28.-30. September 2015, Rio de Janeiro/Brasilien

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus für die Möglichkeit bedanken, in seinem Arbeitskreis meine Promotion durchführen zu können sowie für das interessante Promotionsthema, seine Unterstützung und die fachlichen Diskussionen während der gesamten Zeit. Auch für das Ermöglichen, an vielen nationalen und internationalen wissenschaftlichen Tagungen teilnehmen zu dürfen, danke ich sehr.

Ein besonderes Dankeschön gehört Herrn Dipl.-Ing. Martin Lucas, der mich während der gesamten Promotionszeit unterstützte. Die zahlreichen Diskussionen sowie seine unverzichtbare Hilfe bei alltäglichen Problemen sowie praktischen Arbeiten haben maßgeblich zum Gelingen dieser Promotion beigetragen. Genauso danke ich allen Master-, Bachelor- und Praktikums-Studenten, die unter meiner Betreuung auch zur Bearbeitung meines Themas beigetragen haben: Oliver Malter, Jennifer Dörfer (beide Masterarbeit), Tobias Rühl (Diplomarbeit), Oliver Salman, Nicolai Schmitt (beide Bachelorarbeit), Dominik Tenzer, Dominik Götz, Anne-Marie Zieschang, Nicolas Huth, Nalan Kylon, Christian Stadtmüller (alle Fortgeschrittenenpraktikum) und Hauke Christians (wissenschaftliche Hilfskraft). Hier sei auch darauf verwiesen, dass Ergebnisse studentischer Arbeiten stets unter meiner Betreuung und fachlichen Anleitung erarbeitet wurden. Diese Schriften befassen sich mit Teilaspekten meiner Themenstellung und werden daher im Rahmen der entsprechenden Kapitel erwähnt.

Ich danke der Fritz und Margit FAUDI Stiftung für die Unterstützung mit finanziellen Mitteln, die das Realisieren dieser Arbeit erst ermöglicht haben. Für die Charakterisierungen von Katalysatoren danke ich Frau Dr. Katrin Hoffman (XRD, Anorganische Chemie, Gruppe von Frau Prof Dr. Barbara Albert, TU Darmstadt), Dr. Mathiss Müller (TEM, Geomaterialwissenschaft, Gruppe von Prof. Dr. Kleebe), Dr. Axel Pachulski (TEM, CRI Catalyst Leuna GmbH), Anja Simmula (ICP-OES, Leibniz-Institut für Katalyse e.V. der Universität Rostock) und Hendrik Spod (NH₃-TPD, Technische Chemie II, Gruppe von Prof. Dr. Peter Claus, TU Darmstadt). Für die Charakterisierung von lignocellulosehaltigen Materialien danke ich Herrn Fabian Bär (Elementaranalyse, Technische Chemie I, Gruppe von Prof. Dr. Herbert Vogel, TU Darmstadt). Für die Bereitstellung von Zellstoffmaterialien danke ich Franz Carstens (Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik, Gruppe von Prof. Dr. Schabel, TU Darmstadt). Herrn Elmar Kersting (Elektronische Materialeigenschaften, Gruppe von Prof. Dr. von Seggeren, TU Darmstadt) danke ich für die Möglichkeit, die Korngröße von cellulosehaltigen Materialien vermessen zu dürfen.

Allen meinen Kollegen aus dem Arbeitskreis danke ich ganz herzlich für die angenehme Zeit, die vielen interessanten Diskussionen am Kaffeetisch und das freundliche Arbeitsklima.

Der größte Dank gilt meiner Familie, die mich immer unterstützt hat, egal wie weit ich entfernt von ihnen war.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	ii
Danksagung	v
Inhaltsverzeichnis	vi
1.....Einleitung und Motivation	1
2.....Stand der Wissenschaft und Technik	4
2.1. Nachwachsende Rohstoffe	4
2.1.1. Lignocellulose	5
2.1.2. Verwendung von Lignocellulose	10
2.2. Lignocellulose-basierte Bioraffinerie (LCB)	12
2.2.1. Primärraffination in der LCB	13
2.2.2. Sekundärraffination in der LCB	17
2.3. Umsetzung von Cellulose	22
2.3.1. Hydrolyse von Cellulose	22
2.3.2. Hydrogenolyse von Cellulose	27
2.4. Polyole	33
2.4.1. Ethylenglycol	33
2.4.2. Propylenglycol	35
2.4.3. Sorbitol	35
3.....Experimenteller Teil	36
3.1. Katalysatorpräparation	36
3.2. Katalysatorcharakterisierung	39
3.3. Charakterisierung von Cellulose und anderen zellstoffhaltigen Rohstoffen	41
3.4. Cellulose-Umsetzung im Batch-Reaktor	45
3.5. Analyse der entstandenen Produkte	49
3.5.1. Flüssigphasen-Analyse	49
3.5.2. Gasphasen-Analyse	51
3.5.3. Feststoffphasen-Analyse	51
3.6. Auswertung	52
4.....Ergebnisse und Diskussion	56
4.1. Cellulose-Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen	56
4.2. Cellulose-Umsetzung mit Hilfe von heterogenen Aktivkohle-geträgerten Wolfram-Katalysatoren mit kleinen Anteilen von Nickel oder Ruthenium	60
4.2.1. Untersuchung des Katalysatorsystems Ni-W/AK	65
4.2.2. Untersuchung des Katalysatorsystems Ru-W/AK	76
4.3. Untersuchung und Analyse des Reaktionsnetzwerkes der Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren	78
4.4. Untersuchung der Einflüsse unterschiedlicher Parameter auf die Cellulose-Hydrogenolyse mittels Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren	84
4.4.1. Einfluss des Aktivkomponenten-Anteils der Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK auf die Hydrogenolyse von Cellulose	85
4.4.2. Einfluss der Katalysatormenge auf die Cellulose-Hydrogenolyse mittels Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren	88

4.4.3.	Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Cellulose-Hydrogenolyse mit Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren	90
4.5.	Recycling-Test der Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren	95
4.5.1.	Recyclingversuche mit Ni-W/AK-Katalysator	95
4.5.2.	Recyclingversuche mit Ru-W/AK-Katalysator	98
4.5.3.	Umsetzung von Cellulose mittels Ru/AK-Katalysator und Wolframsäure	105
4.6.	Optimierung der Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator unter Einsatz einer Cellulose-Vorbehandlung	109
4.7.	Umsetzung von anderen Cellulose-basierten Rohstoffen mittels Ru-W/AK-Katalysator	113
4.7.1.	Umsetzung unterschiedlicher Zellstoffe mittels Ru-W/AK-Katalysator	113
4.7.2.	Umsetzung von Lignocellulose-basierter Biomasse mittels Ru-W/AK-Katalysator	118
4.8.	Lignocellulose-basiertes Bioraffinerie-Konzept	131
5.....	Zusammenfassung und Ausblick	136
6.....	Literaturverzeichnis	142
7.....	Anhang	147
	Abkürzungsverzeichnis	168
	Eidesstattliche Erklärung	170
	Erklärung	171

1. Einleitung und Motivation

Die fortschreitende Erwärmung unserer Erde führt zu einem unerwünschten Klimawandel, der nicht absehbare Folgen für die Lebenssituation von Menschen, Pflanzen und Tieren mit sich bringt. Die Ursache dieser Erwärmung sind vor allem die anthropogenen Treibhausgase, die bei der Nutzung fossiler Rohstoffe für die Energie- und Chemikalienerzeugung in die Atmosphäre ausgestoßen werden.^[1] Dabei trägt Kohlendioxid, dessen Konzentration in der Atmosphäre von 277 ppm in vorindustrieller Zeit (Jahr 1750) auf 392,5 ppm im Jahr 2012 angestiegen ist, zum größten Teil zu diesem Treibhauseffekt bei.^[2] Daher wäre es dringend ratsam die CO₂ Emissionen aus der Nutzung fossiler Rohstoffe zu reduzieren. Ein weiterer wichtiger Punkt, warum die fossile Rohstoffbasis auf eine erneuerbare Basis umgestellt werden sollte, ist der Nachhaltigkeitsaspekt. Dieser gewinnt immer weiter an Bedeutung durch die Erschöpfung der fossilen Ressourcen bei gleichzeitig steigendem Bedarf an Nahrungsmitteln, Energie und Produkten der chemischen Industrie nicht zuletzt verursacht durch den Bevölkerungszuwachs. Dieser Wechsel erfordert die Entwicklung neuer Technologien und Prozesse, die einerseits die Verknüpfung bereits existierender Wertschöpfungsketten gewährleisten und andererseits ökologisch sowie ökonomisch sind und den Anforderungen der „grünen“ Chemie entsprechen.^[3] Da in der Vergangenheit bereits mehrere Wechsel der Rohstoffbasis stattgefunden haben (z.B. Wechsel von Kohle zu Erdöl und Erdgas^[4]), ist eine solche Umstellung für die chemische Industrie keine gänzlich neue Erfahrung, allerdings müssen zur Bewältigung dieser Herausforderung frühzeitig die notwendigen Entwicklungen und Innovationen geschaffen werden.^[5] Die Energieerzeugung kann aus nachhaltigen Quellen wie Wind-, Solar- und Wasserkraft realisiert werden, wobei in Deutschland bereits 12,5 % des Primärenergieverbrauchs auf dieser Basis im Jahr 2015 produziert wurde und dieser Anteil in Zukunft weiter erhöht werden soll.^[6] Im Gegensatz dazu werden für die Chemikalien- und Produktherstellung weiterhin Kohlenstoffquellen benötigt, weshalb hier neue Alternativtechnologien erst noch gefunden werden müssen. Da getrocknete Biomasse einen hohen Anteil an Kohlenstoff besitzt und sich stets erneuert, eignet sie sich hervorragend als eine nachwachsende Rohstoffquelle für die chemische Industrie. Neben ihrer Nachhaltigkeit bietet Biomasse auch andere Vorteile, wie z.B. eine hohe Verfügbarkeit und ein niedriger Preis.^[7] Die enorme Vielfalt von Biomasse und die daraus resultierende wechselhafte Zusammensetzung ermöglicht die Produktion einer großen Bandbreite an Treibstoffen, Zwischenprodukten, Chemikalien und neuen Materialien. Gleichzeitig stellt diese Diversität eine große Herausforderung bei der Umsetzung dar, da für jede Art eine geeignete Verarbeitungsmethode entwickelt werden muss.^[8] Die Biomasse wird aus atmosphärischem CO₂, Wasser und Sonnenenergie durch den Prozess der Photosynthese gebildet. Die Verwertung von Biomasse als Rohstoff führt somit zu einem umweltfreundlichen Stoffkreislauf von CO₂, da in die Atmosphäre nur genauso viel CO₂ freigesetzt wird, wie zuvor durch die Biomassebildung der Atmosphäre entzogen wurde.^[9]

In den neunziger Jahren wurde der Begriff der „Bioraffinerie“ etabliert, der ein vielversprechendes zukünftiges Konzept für die Verwertung und Konversion biogener Roh- und Reststoffe darstellt.^[10] So werden im Rahmen einer Bioraffinerie neue Biotechnologien und Bioprozesse eingesetzt, um eine ressourceneffiziente und abfallfreie Produktion von Treibstoffen und Chemikalien realisieren zu können (siehe Abbildung 1).^[11] Ein großer Vorteil dabei ist, dass nicht nur bereits existierende Erzeugnisse einer Erdöl-Raffinerie ersetzt werden, sondern vielmehr auch neue innovative Materialien wie z.B. bio-basierte Polymere hergestellt werden können.^[12]

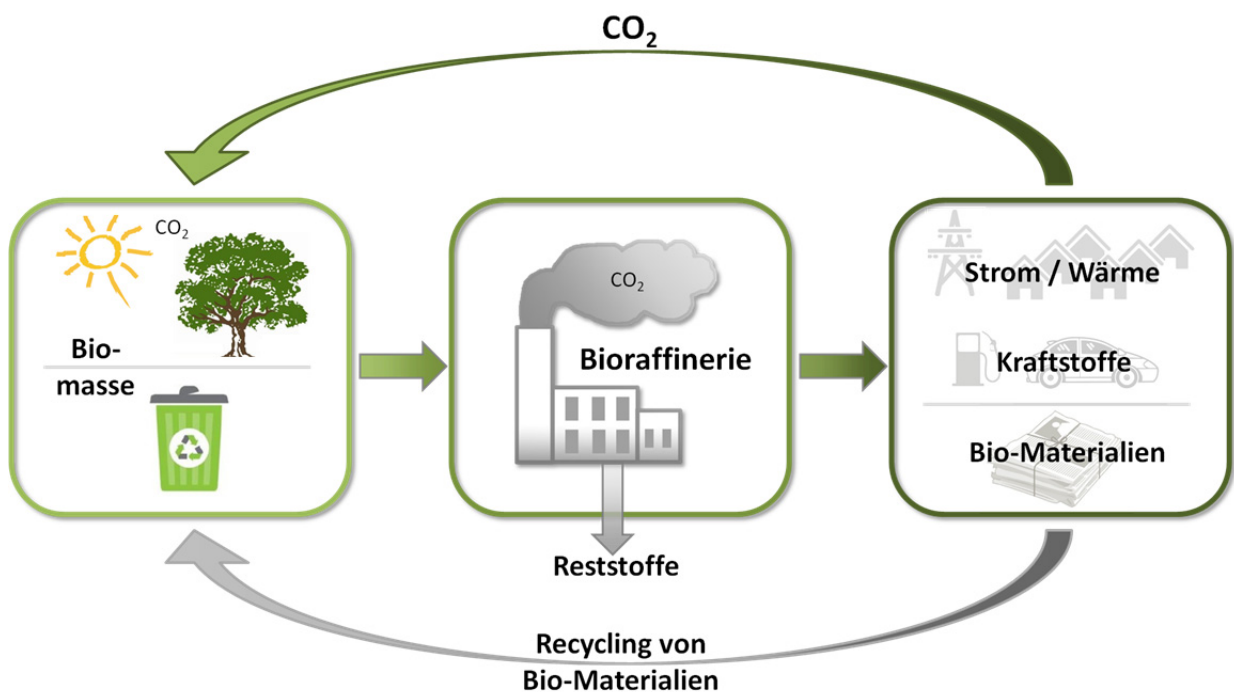


Abbildung 1 Konzept einer Bioraffinerie nach Ragauskas et al.^[11]

Als Eingangsmaterial für eine Bioraffinerie können unterschiedliche Biomasse-Quellen genutzt werden, wie z.B. Getreide/Kartoffeln, Zuckerrüben/Zuckerrohr, Ölsaaten/Ölfrüchte, Algen, Gräser, Holz und verschiedene biogene Reststoffe.^[13] Allerdings wurde die Umsetzung von Biomasse, die auf Stärke, Zucker und Ölen basiert und die darauf basierenden gut entwickelten Prozesse der Herstellung von Biotreibstoffen der ersten Generation (Bioethanol, Biodiesel) stark kritisiert, da diese in Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion stehen.^[9] Deswegen steht die Verwendung von Lignocellulose, die eben keinen essbaren Teil der Biomasse darstellt, zusammen mit verschiedenen Abfällen aus Land- und Forstwirtschaft, Industrie und Haushalt im Fokus der wissenschaftlichen Bemühungen (Bioraffinerie der zweiten Generation).^[3] Ein Hauptbestandteil von Lignocellulose ist Cellulose, die das häufigst vorkommende Polymer auf der Welt ist. Die effektive Umwandlung von Cellulose in wertvolle Treibstoffe und Chemikalien ist ein erstrebenswertes Ziel und die Entwicklung

neuer Prozesse der Cellulose-Weiterverarbeitung werden zur Verwertung von Cellulose in zukünftigen Lignocellulose-Bioraffinerien führen.^[14]

Aufgabestellung Im Rahmen dieser Arbeit soll Cellulose, die als Modellschubstanz stellvertretend für Biomasse ausgewählt wurde, für die Produktion von Chemikalien als Rohstoff eingesetzt werden. Dazu sollen heterogene Katalysatoren für die Umsetzung von Cellulose entwickelt werden, mit denen wertvolle Polyole (v.a. Ethylenglycol, Propylenglycol und Sorbitol) somit auf erneuerbarer Rohstoffbasis hergestellt werden können. Im Hinblick auf die Herstellung dieser Produkte mit einer hohen Ausbeute bei möglichst hohem Cellulose-Umsatz sollen zunächst die Katalysatorsysteme und die entsprechenden Prozessparameter der Reaktion und möglicher Vorbehandlungsmethoden optimiert werden. Die Anwendung von zahlreichen Charakterisierungsmethoden soll zu einem fundamentalen Verständnis der Aktivität der entwickelten Katalysatoren für die Cellulose-Umsetzung beitragen.

Eine weitere Herausforderung dabei stellt insbesondere die Tatsache dar, dass die Cellulose ein äußerst stabiler Feststoff darstellt und in vielen konventionellen Lösungsmitteln (bei Raumtemperatur) nicht löslich ist. Aufgrund der niedrigen Reaktivität der Cellulose sind extreme Reaktionsbedingungen erforderlich (d.h. Reaktion bei hohen Temperaturen und unter hohen Drücken in einem geeigneten Lösungsmittel), was wiederum enorme Anforderung für die Stabilität der Katalysatoren bedeutet. Daher sollen die für diese Arbeit eingesetzten Katalysatoren auf ihre Stabilität hin in Recyclingversuchen getestet und die Ursachen möglicher Desaktivierungsvorgänge untersucht werden. Des Weiteren soll überprüft werden, ob sich der heterogene Katalysator und die erarbeiteten optimalen Reaktionsbedingungen, die für die Umsetzung von Cellulose zu Polyolen die besten Ergebnisse erzielt hatten, auch für die Umsetzung von realen Lignocellulose-basierten Rest- und Rohstoffen effektiv einsetzen lässt. Dazu werden verschiedene Materialien wie Zellstoffe oder Agrarreststoffe (z.B. Gerstenstroh) eingesetzt.

2. Stand der Wissenschaft und Technik

2.1. Nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe (NaWaRo) sind land- und forstwirtschaftlich erzeugte Produkte, die nicht als Nahrungs- oder Futtermittel Verwendung finden, sondern zur Wärme- und Stromproduktion oder stofflich zur Erzeugung von Kraftstoffen und Chemikalien genutzt werden.^[15] Konkret handelt es sich um Rohstoffpflanzen sowie aquatische Biomasse und biogene Reststoffe (Abfälle mit Verwertungspotenzial, Nebenprodukte) aus der Land- und Forstwirtschaft, der Aquakultur, der verarbeitenden Industrie, dem Gewerbe und Haushalten. Die Nutzung von NaWaRo für die Produktion von Energie, Treibstoffen sowie Chemikalien stellt eine zukunftsfähige Strategie im Rahmen einer Bioökonomie dar, die viele Vorteile mit sich bringt. Zum Einen spielen der Beitrag zum Klimaschutz (CO₂ neutral) und die Nachhaltigkeit der erneuerbaren Ressourcen eine bedeutende Rolle. Zum Anderen ist die mögliche Unabhängigkeit vom Erdöl und somit auch von den Erdöl-exportierenden Ländern ein aus politischer Sicht wichtiger Aspekt sowie Chance, die Wertschöpfung im eigenen Lande zu stärken.^[5] Die NaWaRo sind Teil der gesamten Biomasse, die jedes Jahr in gewaltigen Mengen von mehreren Milliarden Tonnen gebildet wird. Diese Vorräte können jedoch nur abgeschätzt werden. Kamm et al. publizierten, dass jährlich nur etwa 5 % der ca. 180 Milliarden Tonnen pflanzlicher Biomasse vom Menschen genutzt werden.^[10]

Biokraftstoffe der ersten Generation, wie Bioethanol und Biodiesel, die aus stärke- und zuckerhaltiger Biomasse wie Mais, Weizen und Zuckerrohr produziert werden, haben sich vor allem in Brasilien und den USA aufgrund der für diese Rohstoffe positiven geografischen Lage etabliert.^[16] Diese Prozesse basieren auf bekannten und gut entwickelten Technologien. Problematisch ist dabei allerdings, dass die verwendeten Rohstoffe in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen.^[17] Aus diesem Grund werden neue Verfahren und Konzepte, so genannte Bioraffinerien der zweiten Generation erforscht und entwickelt, in denen der nicht essbare Teil der Biomasse, die Lignocellulose, umgesetzt werden kann. Dabei wird großes Augenmerk darauf gelegt, dass nicht nur Treibstoffe, sondern auch Energie, Wärme und Bio-Materialien, bzw. biobasierte Chemikalien in einem hoch integrierten und abfallfreien System erzeugt werden.^[9] Ein Beispiel hierfür sind die bereits existierenden Demonstrationsanlagen für die Produktion von Bioethanol aus Lignocellulose-basierter Biomasse in den USA, Kanada und Europa mit Produktionskapazität von mehreren Millionen Litern pro Jahr.^[18] Jedoch sind weitere Verbesserungen und Optimierung der Prozesse und Technologien erforderlich, um diese ökonomischer für den großtechnischen Maßstab zu gestalten. Genauso werden neue Ansätze verfolgt, wie z.B. die Herstellung von Bioethanol der dritten Generation aus der Umsetzung von Algen.^[19]

2.1.1. Lignocellulose

Lignocellulose ist die am häufigsten vorkommende Biomasse auf der Erde, die den Hauptbestandteil aller Pflanzen, agrarischer Produkte und von Abfallstoffen wie Stroh oder Blättern darstellt. Sie befindet sich in der primären und sekundären Zellwand von Pflanzenmaterial.^[20] Aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit sowie dem sehr niedrigen Preis ist dieser Rohstoff interessant für die chemische Industrie und eine vielversprechende Alternative zu fossilen Rohstoffen. Die drei Hauptkomponenten der Lignocellulose sind Cellulose (40-50 Ma.-%), Hemicellulose (25-35 Ma.-%) und Lignin (15-20 Ma.-%).^{[10], [21], [22], [23]} Außerdem befinden sich in der lignocellulosischen Biomasse auch weitere Stoffe in kleinen Mengen wie Extraktstoffe und Asche bildende Komponenten. Für die Extraktstoffe ist charakteristisch, dass diese sich durch Extraktion aus dem Pflanzengewebe entfernen lassen. Dazu gehören Harzsäuren, Triglyceride, Fettsäuren, Sterole und phenolische Verbindungen. Obwohl der Anteil an Extraktstoffen meist kleiner als 2 Ma.-% ist, können sie signifikant die Eigenschaften des Pflanzenmaterials beeinflussen.^[24] Sie schützen z.B. die Pflanze vor dem Austrocknen und weiteren äußeren Einflüssen, indem sie eine wasserundurchlässige Wachsschicht auf der Oberfläche ausbilden. Die Asche bildenden Komponenten stellen den anorganischen Anteil in der Biomasse dar und haben in den meisten Pflanzen einen Anteil von weniger als 3 Ma.-%, während manche Faserpflanzen bis zu 12 Ma.-% an Asche besitzen können.^{[25], [26]} Siliciumoxid ist die Hauptkomponente (65-70 %). Daneben sind noch weitere Mineralien wie Na, P, S, K, Mg, und Ca enthalten, die oft als Verunreinigung für Aufschlussprozesse angesehen werden. Der geordnete Aufbau der Lignocellulose ist in Abbildung 2 verdeutlicht.

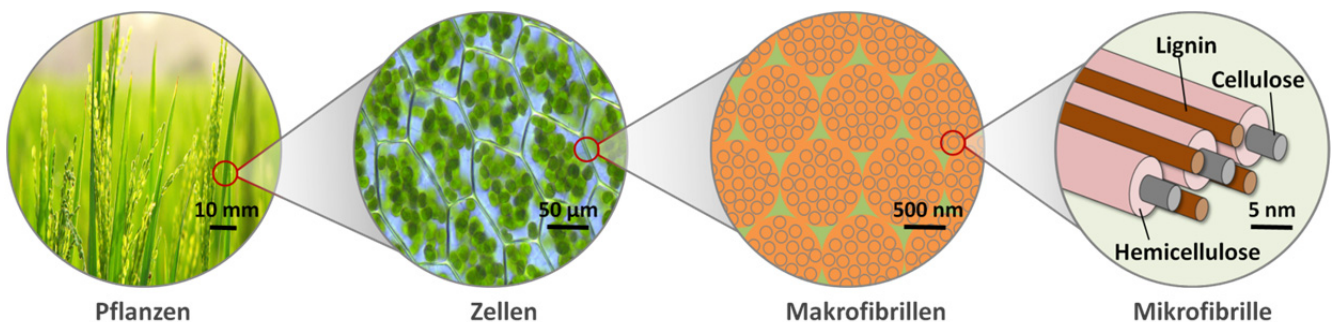


Abbildung 2 Aufbau von Lignocellulose auf unterschiedlichen Betrachtungsebenen.

Die Makrofibrillen in der sekundären Zellwand von Pflanzen sind aus mehreren Mikrofibrillen aufgebaut, die sich wiederum aus Micellen zusammensetzen. Die linearen Cellulosefasern bilden die Grundstruktur der Micellen. Dank der linearen Kettenstruktur sorgt die Cellulose für die nötige Faserstärke (Zugfestigkeit) und bildet zusammen mit dem Lignin das Grundgerüst der Pflanze. Neben der nötigen Stabilität sorgt das Lignin auch für die chemische Resistenz und die nötige

Hydrophobizität des Pflanzengrundmaterials. Hemicellulose ist ein Polymer aus verschiedenen Zuckern und verbindet die Bestandteile Lignin und Cellulose. Durch die verzweigte Struktur macht sie das Biopolymer flexibel.^[22] Die einzelnen Hauptbestandteile der Lignocellulose sind im Folgenden detailliert beschrieben.

Cellulose Cellulose ist ein Homopolysaccharid das aus β -D-Anhydroglucopyranose-Einheiten, verknüpft über 1,4- β -glykosidische Bindungen, aufgebaut ist.^[27] Ein weiteres Biopolymer, Stärke, wird ebenfalls aus Glucose-Einheiten aufgebaut, jedoch sind die Monomerbausteine durch 1,4- und 1,6- α -glykosidische Bindungen verknüpft. Die β -Verknüpfung in dem Cellulose-Makromolekül bedingt, dass entlang der Kette jedes zweite Glucose-Molekül um 180° bezüglich der C1-C4-Achse gedreht ist. Dies führt dazu, dass nicht β -D-Glucose sondern β -D-Cellobiose als Wiederholungseinheit der Cellulose bezeichnet wird.^[28] Die 180° -Drehung führt auch dazu, dass jede Kette zwei unterschiedliche Enden besitzen kann. Die Bindung von C1-Kohlenstoff und OH-Gruppe wird als reduzierendes Ende bezeichnet, während auf der anderen Seite das nicht reduzierende Ende beim C4-Kohlenstoff liegt. Durch die β -1,4-glykosidische Bindung ist für die Celluloseketten eine langgestreckte Struktur vorgegeben, die eine Parallelanordnung der Ketten begünstigt. Zusätzlich befinden sich in diesem Biopolymer viele inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken, die die bereits komplexe Struktur noch starrer und resistenter machen. Es wechseln sich kristalline, d.h. hoch geordnete Bereiche mit amorphen nicht geordneten Bereichen im Cellulose-Polymer ab. Der Aufbau von Cellulose ist der Abbildung 3 zu entnehmen.

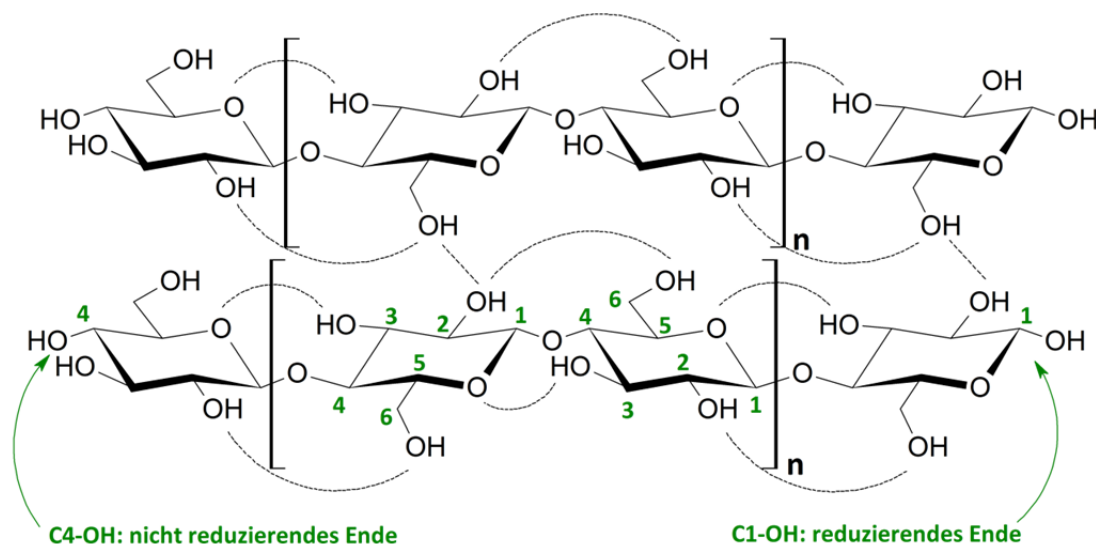


Abbildung 3 Struktur der Cellulose mit inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken.

Die Kettenlänge von Cellulose kann sehr unterschiedlich sein. Eine Charakterisierung gelingt mit Hilfe des sogenannten Polymerisationsgrad (engl. degree of polymerisation, DP). Der Polymerisationsgrad gibt an, wie viel Mal sich die Einheit der β -D-Anhydroglucopyranose wiederholt. Es kann typischerweise ein Polymerisationsgrad von 6000 in der primären Zellwand und von 13000-16000 in der sekundären Zellwand ermittelt werden.^[27] Wenn die in der Natur vorkommende Cellulose in einem Vorbehandlungsprozess bearbeitet wird, ändert sich auch der DP. So besitzt eine Pulpe, die aus Holz hergestellt wurde, einen DP im Bereich von 300-1700 und mikrokristalline Cellulose nur noch einen von 150-300.^[28]

Hemicellulose Hemicellulose oder Polyose ist im Gegensatz zur Cellulose ein amorphes Heteropolymer bestehend aus unterschiedlichen Monomeren. Als Beispiele können folgende Moleküle genannt werden: β -D-Xylose, α -D-Arabinose, α -D-Galactose, β -D-Glucose und β -D-Mannose (siehe Abbildung 4). Neben den genannten Pentosen und Hexosen können auch Hexuronsäuren wie D-Glucuron- und D-Galactoglucuronsäure am Aufbau der Hemicellulose beteiligt sein.^[29] Diese Saccharide sind in Polymeren (Polysaccharide) verknüpft, die ein geringeres Molekulargewicht und auch einen geringeren Polymerisationsgrad von 80 bis 200 als die Cellulose-Makromoleküle aufweisen. Generell ist das Hemicellulose-Makromolekül so aufgebaut, dass häufig ein bzw. zwei unterschiedliche Monomere die Hauptketten bilden, zu denen die anderen Zucker seitlich angeordnet sind und somit eine verzweigte Struktur entsteht. Die Hauptketten in Harthölzern sind aus Xylan, das aus β -D-Xylopyranosen über 1,4- β -glykosidische Bindungen aufgebaut ist. Zusätzlich befindet sich auch Xyloglucan in größeren Mengen in Laubhölzern und Gräsern. In Weichhölzern stellen Galacto- und Glucomannane den größten Teil der Hemicellulose-Fraktion dar.^[30] Durch die Verzweigung und das Fehlen von Wasserstoffbrücken bilden sich in Hemicellulose kaum kristalline Bereiche aus, was im Gegensatz zur Cellulose eine wesentlich bessere Löslichkeit bewirkt.

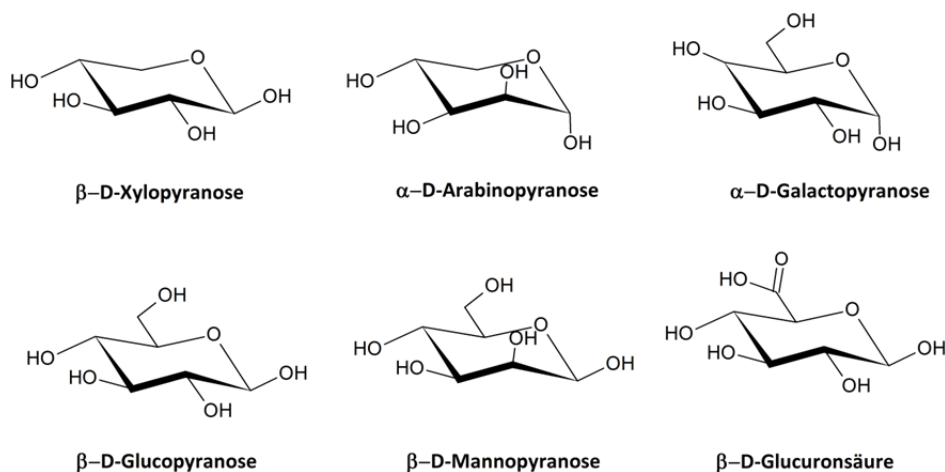


Abbildung 4 Grundbausteine von Hemicellulose.

Lignin Lignin ist ein aromatisches Polymer bestehend aus drei Monomeren, den sogenannten Monolignolen p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol (siehe Abbildung 5). Diese drei Bausteine werden durch eine radikalische Polymerisation miteinander vernetzt und bilden so eine dreidimensionale, sehr variable Struktur.^[31] Dies führt dazu, dass kein allgemein gültiges Konstitutionsschema aufgestellt werden kann. Es befinden sich viele C-O und C-C Bindungen in dem entstandenen phenolischen Makromolekül, wie z.B. die am häufigsten vorkommende β -O-4-Aryl Ether-Bindung.^[32] Weitere Beispiele von häufig vorkommenden Bindungsstrukturen im Lignin sind in Abbildung 6 dargestellt. Lignin übernimmt in der Pflanze eine wichtige Funktion, da es für die Druck-Festigkeit sorgt. Außerdem ermöglicht es aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften den Wassertransport durch den Körper der Pflanze.

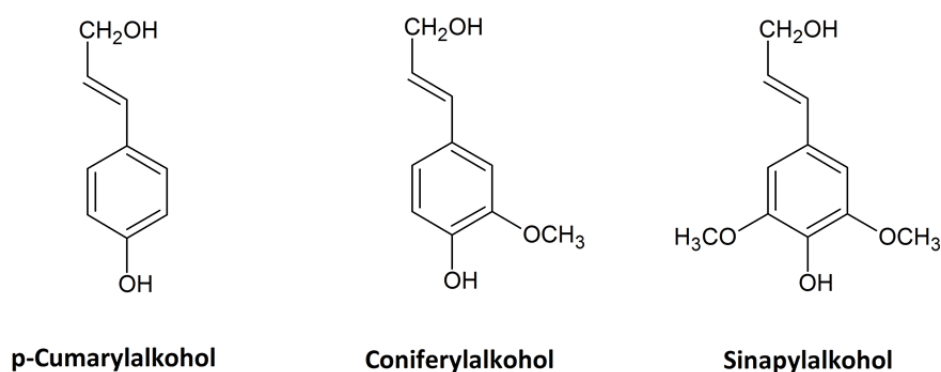


Abbildung 5 Grundbausteine von Lignin.

Die bereits beschriebenen Hauptkomponenten der Lignocellulose (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) bilden komplexe Polymerketten. Diese komplexen Strukturen sind wiederum zusammen in einer sehr rigiden Matrix verknüpft, was zur Folge hat, dass Lignocellulose gegen biologische und chemische Zersetzung sehr resistent ist.^[33] Als Beispiel kann die in der Natur sehr langsam ablaufende biologische Degradation der Lignocellulose angeführt werden, bei der die „Zusammenarbeit“ einer großen Anzahl an hochspezialisierten Enzymen (Cellulasen, Hemicellulasen sowie Lignin-zersetzende Enzyme) erforderlich ist.^[34] Das Problematische dabei ist die schwere Zugänglichkeit der Cellulose für die Enzyme, die vom Lignin und der Hemicellulose geschützt wird. Zusätzlich erschwert die kristalline Struktur der Cellulose die effektive enzymatische Zersetzung. Dies deutet schon darauf hin, dass die Umsetzung von Lignocellulose in diverse Chemikalien im Rahmen eines neuen Bioraffinerie-Konzeptes große Herausforderungen im Bereich der Prozess- und Trenntechnik sowie für die Katalysator-Entwicklung mit sich bringt.^[14]

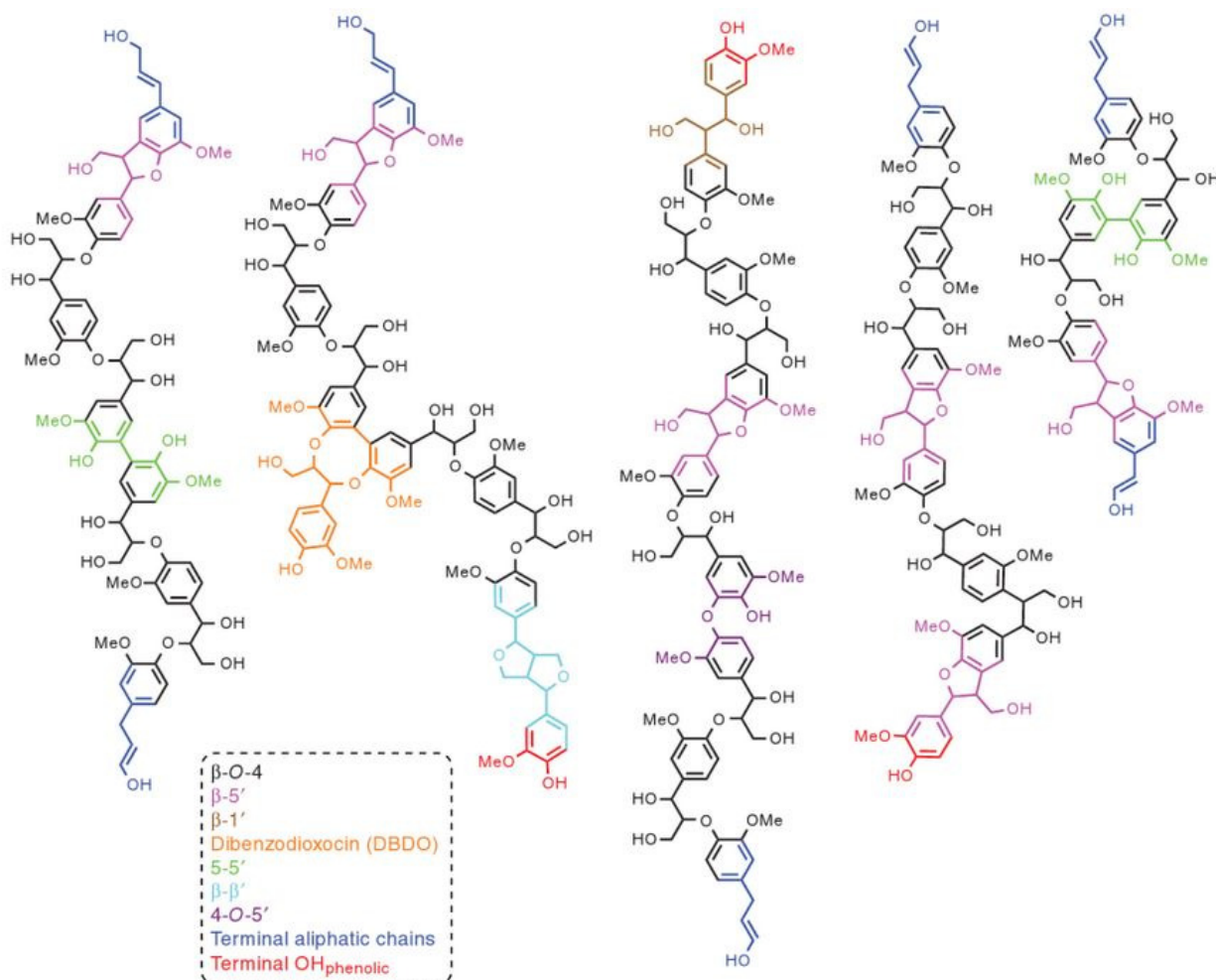


Abbildung 6 Lignin-Modell und deren charakteristische Bindung-Bausteine publiziert von Crestini et al.^[35]

Obwohl die Lignocellulose ähnlich wie fossile Rohstoffe größten Teils aus den gleichen Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O) aufgebaut ist, ist das Verhältnis dieser Elemente zueinander signifikant anders.^[25] Biomasse zeichnet sich durch einen höheren Sauerstoffanteil aus und besitzt somit einen niedrigeren Brennwert. Der hohe Sauerstoffanteil führt ebenfalls dazu, dass bei der Verarbeitung von Biomasse zu Chemikalien hoch adaptierte Prozesse entwickelt werden müssen. Während in der heutigen Industrie die Rohstoffe funktionalisiert werden, ist im Fall der Biomasse-Verarbeitung eine Defunktionalisierung nötig, vor allem über Sauerstoff-Entfernung. Dies ist realisierbar durch die Decarboxylierung (CO₂-Entzug) oder die Dehydratisierung (H₂O-Entzug) der Biomasse. Dabei wird der Brennwert im Vergleich zur Lignocellulose erhöht sowie die Polarität des Materials verringert.^[21] Dennoch kann die hohe Funktionalisierungsdichte der Lignocellulose auch als Vorteil angesehen werden und die Lignocellulose als Rohstoff für die Produktion wertvoller Chemikalien und Bio-Materialien genutzt werden, die sowieso einen erhöhten Sauerstoffanteil besitzen. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Rohstoffquellen gehen aus dem sogenannten Van-Krevelen-Diagramm hervor (Abbildung 7). Diese Darstellung basiert darauf, Stoffe in Abhängigkeit

ihrer atomaren Verhältnisse von O zu C und von H zu C abzubilden.^[36] Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass Biomasse wie Holz, Cellulose, oder Lignin sich relativ zu den fossilen Rohstoffen in dem Diagramm in der Mitte befinden. Allgemein gilt, dass je kleiner das O/C-Verhältnis und je größer das H/C-Verhältnis des jeweiligen Stoffs ausfällt umso größer ist dessen Brennwert. Außerdem ist es anhand des Van-Krevelen-Diagramms möglich, Aussagen über den Prozessablauf während der Reaktion zu treffen. So kann z.B. entschieden werden, welcher Prozess (Decarboxylierung, Demethanisierung oder Dehydratisierung) geeignet ist, um einen Stoff in einen anderen, gewünschten Zustand zu überführen.

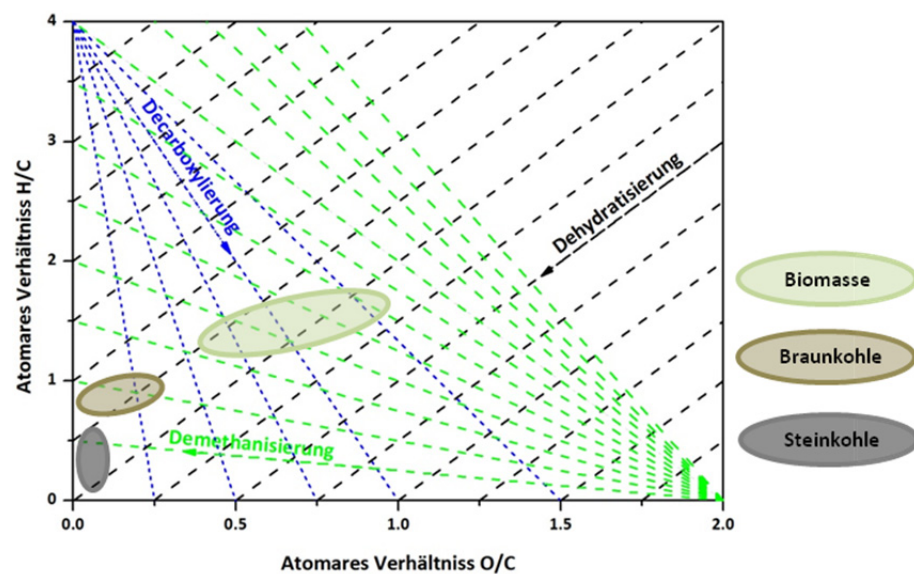


Abbildung 7 Van-Krevelen-Diagramm mit verschiedenen Rohstoffen.

2.1.2. Verwendung von Lignocellulose

Die Lignocellulose wird vor allem für Folgendes verwendet: (a) als Bau- und Brennstoff, (b) zur Herstellung von Papier und Pulpe in der Papierindustrie, (c) für die Herstellung von löslichen Cellulose-Derivaten, Viskose und anderen Cellulose-basierten Fasern in der Textilindustrie, (d) für die Produktion von Vanillin aus Lignin sowie (e) zur Produktion von Furfural und Lävulinsäure.^[10] Die reine Cellulose wird außerdem in kleinen Mengen auch als Hilfsstoff zur Tablettierung in der pharmazeutischen Industrie genutzt.^[37] In der Vergangenheit wurde Lignocellulose auch für die Produktion von Zucker durch Holzverzuckerung eingesetzt. Heutzutage konzentrieren sich die Bemühungen auf die Entwicklung neuer Verfahren, um Lignocellulose effektiv für die Energie-, Brennstoff- sowie Chemikalienproduktion nutzen zu können. Wie in Kapitel 2.1 erwähnt wurde, existieren bereits erste Demonstrationsanlagen für die Produktion von Bioethanol auf der Basis von

Lignocellulose. Bioethanol wird als Kraftstoffzusatz bzw. als reiner Kraftstoff verwendet. Eine weitere energetische Nutzung der Lignocellulose stellt der biologische Abbau von diesem Material durch eine anaerobe mikrobielle Fermentation dar. Dabei wird Biogas (Methan und Kohlenstoffdioxid) in so genannten Biogasanlagen produziert, das weiter als Brennstoff für Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt oder nach einer Trennung von Kohlenstoffdioxid in das Erdgasnetz eingespeist werden kann.

Des Weiteren existieren für die Biomasseverarbeitung auch thermo-chemische Prozesse, die sich in Vergasung, Pyrolyse und hydrothermalen Verfahren unterscheiden lassen. Bei der Vergasung wird ein Vergasungsmittel wie Sauerstoff oder Luft zugegeben, wobei die Biomasse fast vollständig in Synthesegas (Kohlenmonoxid, Wasserstoff) umgewandelt wird. Als Rest bleibt oft nur der mineralische Rückstand in Form von Asche oder Schlacke zurück.^[38] Bei der Pyrolyse fallen neben den Gasphasen-Produkten (Pyrolysegas) zusätzlich flüssige (Pyrolyseöl) und feste Produkte (Pyrolysekoks) an, wobei das Verfahren unter Sauerstoffausschuss durchgeführt wird, um eine vollständige Verbrennung zu verhindern. Dabei werden hohe Temperaturen bis zu 1000 °C verwendet, das Reaktionssystem bleibt jedoch nahezu drucklos.^[39] Bei den hydrothermalen Verfahren handelt es sich um Prozesse, die bei unterschiedlichen Temperaturen und unter Einsatz von sub- oder superkritischem Wasser ablaufen. Durch die Reaktionsbedingungen wird festgelegt, ob es sich um sogenannte hydrothermale Vergasung, hydrothermale Verflüssigung oder hydrothermale Carbonisierung handelt.^[40] Wie aus der Bezeichnung bereits hervorgeht, entstehen während der hydrothermalen Vergasung als Hauptprodukte Gase (Wasserstoff, Methan) und die verwendete Reaktionstemperatur ist höher als 400 °C. Die hydrothermale Verflüssigung wird bei niedrigeren Temperaturen in einem Bereich von 300 bis 400 °C durchgeführt und es können unterschiedliche flüssige Kohlenwasserstoffe wie z.B. Aldehyde, Säuren, Furane, oder Alkohole gewonnen werden. Bei der hydrothermalen Carbonisierung entsteht ein braunkohlenartiger Feststoff, der auch als Biokohle bezeichnet wird. Diese Biokohle hat ähnliche Eigenschaften wie Braunkohle und kann aus diesem Grund auch analog als Brennstoff eingesetzt werden. Alle diese Verfahren werden fortschreitend weiterentwickelt, optimiert und untersucht, um einerseits die Reaktionsmechanismen zu verstehen und andererseits die Prozesse in großtechnischem Maßstab in zukünftige Bioraffinerien integrieren zu können. Das prinzipielle Konzept einer Bioraffinerie wird im nächsten Kapitel detailliert erläutert.

2.2. Lignocellulose-basierte Bioraffinerie (LCB)

Bioraffinerie-Konzepte stellen eine zukunftssträchtige Strategie dar, um durch verschiedene Prozesse und Verfahren unter Einsatz von Biomasse zahlreiche Zwischenprodukte und Produkte (Brennstoffe, Chemikalien, Energieträger) herzustellen. Dabei spielen die Aspekte wie Erfüllung der Anforderungen der grünen Chemie, Umweltschutz, Nachhaltigkeit, Effektivität sowie die Wirtschaftlichkeit der Prozesse eine wichtige Rolle.^[41] Die Prozesse sollten möglichst integriert bzgl. der Stoff- und Energieströme sein, um alle Ressourcen effizient verwenden zu können und dabei möglichst keine Abfälle zu produzieren.^[11] Im Allgemeinen lässt sich jede Bioraffinerie in die Prozessschritte der Primär- und Sekundärraffination unterteilen.^{[10], [42]} In der Primärraffination wird das biogene Material zunächst in seine Hauptkomponenten fraktioniert bzw. direkt in Zwischenprodukte umgewandelt. Diese Zwischenprodukte werden oft als Bioraffinerie-Plattform bezeichnet und werden als Eingangsstoffe in die Sekundärraffination genutzt, wo eine enorm große Anzahl potentieller Produkte hergestellt werden kann. Abhängig von der verwendeten Plattform haben sich folgende Bioraffinerie-Konzepte bereits etabliert: Zucker- bzw. Stärke-Bioraffinerie; Pflanzenöl- bzw. Algenlipid-Bioraffinerie, Lignocellulose-basierte Bioraffinerie bzw. Grüne Bioraffinerie; Synthesegas- und Biogas-Raffinerie.^[13] In dieser Arbeit wird das Konzept einer Lignocellulose-basierten Bioraffinerie verfolgt und aus diesem Grund wird in den folgenden Abschnitt nur die Lignocellulose-basierte Bioraffinerie weiter diskutiert werden.

Die Lignocellulose wird zunächst in der Primärraffination in ihre Bausteine Cellulose, Hemicellulose und Lignin, bzw. in Mischungen hiervon aufgespalten. Die einzelnen Ströme können dann im Rahmen der Sekundärraffination durch unterschiedliche Prozesse (biologische, thermische, chemische, thermo-chemische) weiter umgesetzt und anschließend separiert werden (siehe Abbildung 8).

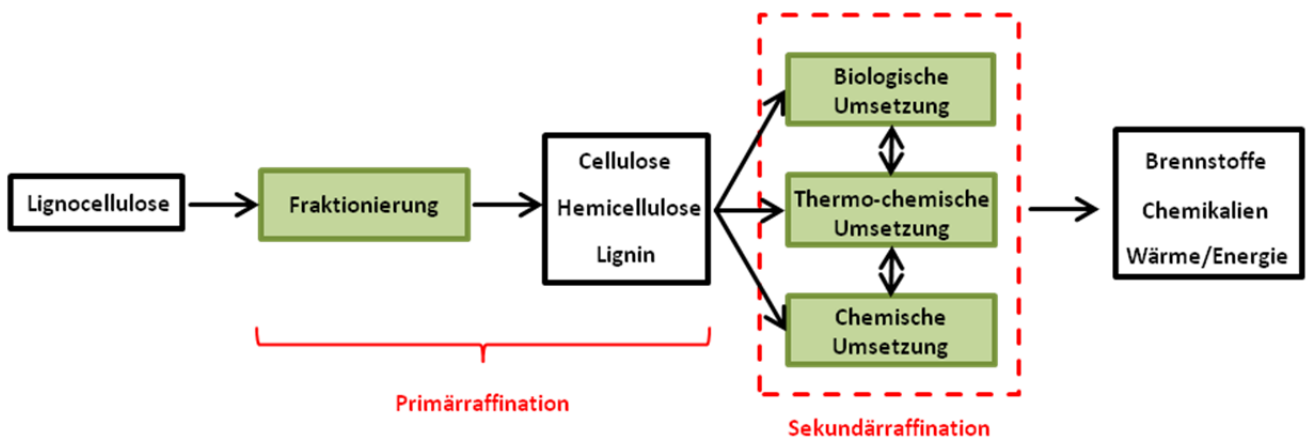


Abbildung 8 Vereinfachtes Schema einer Lignocellulose-basierten Bioraffinerie.

2.2.1. Primärraffination in der LCB

Die Primärraffination ist der erste Prozessschritt der Verarbeitung von lignocellulosehaltiger Biomasse in einer LCB. Dabei handelt es sich um die so genannte Fraktionierung/Vorbehandlung des Rohstoffes, wobei die einzelnen Komponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin gewonnen werden. Die Untersuchung und Optimierung der Fraktionierung spielt eine der wichtigsten Rollen bei der Entwicklung eines LCB-Konzeptes, da durch diese Vorbehandlung alle folgenden Prozessschritte signifikant beeinflusst werden.^{[43], [44]} In den letzten Jahren wurden viele Forschungsbemühungen durchgeführt, um die Prozessierbarkeit der einzelnen Fraktionen für die Weiterverarbeitung zu verbessern.^{[45], [46], [47], [48], [49]}

Es werden verschiedene Arten von Vorbehandlungsmethoden unterschieden, diese können in folgende Gruppen eingeteilt werden: Physikalische, physikalisch-chemische, chemische und biologische Verfahren. Zu den physikalischen Verfahren zählen die mechanische Behandlung von Biomasse durch Häckseln, Schneiden und Mahlen. Diese mechanischen Behandlungsmethoden werden häufig weiteren Vorbehandlungsschritten vorgeschaltet. Ziel der mechanischen Vorbehandlung ist die Reduktion der Partikelgröße (Zerkleinerung), die Erniedrigung des Polymerisationsgrades sowie die Erhöhung der Oberfläche, an der dann chemische Reaktionen vermehrt ablaufen können.^[46] Bei den physikalisch-chemischen Verfahren werden chemische Reaktionen mit einer Druck- und Temperaturänderung kombiniert. Das gängigste Verfahren ist hier die „Steam“-Explosion bei der der mit heißem Wasserdampf gesättigte Reaktorraum schlagartig druckentspannt wird, wobei der Rohstoff aufgrund der Volumenexpansion des Dampfes zerfasert.^[43] Da es bei der thermalen Behandlung von Lignocellulose zur Bildung von Essigsäure kommt, wird dieser Prozess zusätzlich mit der gebildeten Säure und auch durch die verstärkte Autoprotolyse des Wasser, die bei hohen Temperaturen abläuft, autokatalysiert. Außerdem kann dieser Vorgang durch den Zusatz von H_2SO_4 oder CO_2 noch weiter optimiert werden.^[47] Werden anstatt Wasser CO_2 oder NH_3 verwendet, bezeichnet man diese Prozesse als Carbon-Dioxide-Explosion bzw. Ammonia-Fiber-Explosion (AFEX). Beim Aquasolv-Verfahren (auch Hydrothermolyse genannt) werden die einzelnen Biomasse-Bestandteile statt mit Wasserdampf (wie beim Steam-Explosion-Prozess) bei hohen Drücken mit flüssigem heißen Wasser extrahiert. Verwendet man zusätzlich organische Lösungsmittel, wird vom Organosolv-Verfahren gesprochen. Das letztgenannte Verfahren gehört bereits in die Gruppe der chemischen Vorbehandlungsverfahren. Ein weiterer chemischer Prozess ist die Ozonolyse, bei der Ozon als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Dabei wird vor allem Lignin entfernt, die Hemicellulose zersetzt sich nur teilweise und die Cellulose-Fraktion bleibt unverändert. Eine der wichtigsten Vorteile dieses Verfahrens gegenüber den oben erwähnten Prozessen ist die Durchführbarkeit bei Normaldruck und Raumtemperatur.^[50] Allerdings

müssen erhebliche Mengen an Ozon pro kg Biomasse verwendet werden, um die gewünschte Fraktionierung zu erreichen.

Zu den am meisten verbreiteten chemischen Fraktionierungsverfahren zählt die Hydrolyse der Biomasse unter Einsatz von konzentrierten oder verdünnten Säuren. Nachteilig sind beim Einsatz hochkonzentrierter Säuren (H_2SO_4 oder HCl) die gesteigerten Kosten für korrosionsbeständiges Equipment. Aus diesem und auch aus Nachhaltigkeitsgründen werden Prozesse mit verdünnten Säuren bevorzugt. Dabei wird vor allem Schwefelsäure mit einer Konzentration von unter vier Ma.-% eingesetzt. Diese Vorbehandlungsmethode wurde bereits bei der Herstellung von Furfural aus lignocellulosischer Biomasse im kommerziellen Maßstab eingesetzt.^[51] Bei der sauren Hydrolyse von Biomasse werden die Bausteine der Hemicellulose-Fraktion zu Xylose und anderen Zuckern hydrolysiert, was eine enzymatische Umsetzung der übrig gebliebenen Cellulose erleichtert und die Glucose-Ausbeute erhöht. Unter Verwendung höherer Temperatur ($>160\text{ }^\circ\text{C}$) ist es möglich auch die Cellulose-Fraktion zum Teil zu hydrolysieren. Neben dem Einsatz von Schwefelsäure werden auch andere Säuren wie Salpetersäure, Salzsäure oder Phosphorsäure für die Biomasse-Hydrolyse verwendet. Die Hydrolyse von biogenen Materialien kann außerdem unter basischen Bedingungen durchgeführt werden, bekannt als die alkalische Hydrolyse. Als Additive werden hier verschiedene Laugen, z.B. Natriumhydroxid NaOH , Kalziumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Kaliumhydroxyd KOH oder Ammoniakwasser verwendet. Allerdings findet die alkalische Hydrolyse mit NaOH und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die größte Beachtung. Die alkalischen Vorbehandlungen zeichnen sich durch deutlich mildere Bedingungen (Temperatur, Druck) im Vergleich zu anderen Prozessen ab, jedoch ist deren Dauer meist deutlich länger (einige Stunden bis Tage für alkalische Hydrolyse; einige Sekunden bis Minuten für saure Hydrolyse).^[47]

In den letzten Jahren wurden auch neue Alternativen für die Biomasse-Vorbehandlung z.B. mit ionischen Flüssigkeiten untersucht.^[48] Eine weitere Methode, um Biomasse zugänglicher für nachfolgende Prozessschritte zu machen, ist die biologische Vorbehandlung mit Hilfe unterschiedlicher Enzyme oder Mikroorganismen (z.B. Weiß-, Moder- oder Braunfäulepilze).^[43] Die enzymatische und fermentative Umsetzung von Lignocellulose erfordert einen hydrolytischen Abbau zu fermentierbaren Kohlenhydraten und die Abtrennung der Lignin-Fraktion.^[52] Die Erhöhung der relativ niedrigen Raumzeitausbeuten ist eine der wichtigsten Forschungsbemühungen der heutigen Biotechnologie, was auch zu Entwicklung neuer Disziplinen (z.B. biotechnologisches Engineering) beigetragen hat.^[53]

Organosolv-Verfahren Wie in dem vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, gehört das Organosolv-Verfahren in die Gruppe der chemischen Vorbehandlungsmethoden. Die lignocellulosehaltige Biomasse wird in einer Mischung bestehend aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel bei erhöhten Temperaturen in einem Bereich von $100\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ behandelt. Als Lösungsmittel kommen unterschiedliche organische Additive wie z.B. Methanol, Ethanol, Aceton, Ethylenglycol oder Tetrahydrofurfuryl-Alkohol zum Einsatz.^[54] Das Ziel dieses Verfahrens ist es, einen Feststoff, die

sogenannte Organosolv-Pulpe zu gewinnen, die reich an Cellulose ist. Hemicellulose und Lignin befinden sich nach diesem Prozess in gelöster Form in der Flüssigphase, die auch als Organosolv-Liquor (oder Black Liquor) bezeichnet wird. Das gelöste Lignin kann anschließend als Feststoff (Organosolv-Lignin) zurückgewonnen werden. Dafür wird entweder das Additiv abdestilliert und/oder das Verhältnis von Lösemittel zu Wasser (z.B. unter Wasser-Zugabe) verkleinert, wodurch das Lignin ausfällt und durch eine Fest-Flüssig-Trennung erhalten werden kann. Somit bleibt die Hemicellulose-Fraktion in der wässrigen Lösung.^[55] Um den Prozess wirtschaftlich betreiben zu können, ist die Rückgewinnung des Lösungsmittels notwendig. Aus diesem Grund werden Alkohole mit niedrigem Siedepunkt wie Methanol und Ethanol für den Organosolv-Prozess bevorzugt eingesetzt, wobei Ethanol als weniger toxischer Stoff einen zusätzlichen Vorteil besitzt. Wenn die Vorbehandlungstemperaturen bei unter 180 °C liegen, werden verschiedene Katalysatoren als Additive zugegeben, um die Hydrolyse der Hemicellulose zu fördern. Als am meisten vorkommende Katalysatoren sind die Mineralsäuren, Magnesiumchlorid und -sulfit, Kalziumchlorid und Natriumhydroxid zu nennen.^[54] Bei den höheren Temperaturen (>185 °C) kann aufgrund der Autokatalyse (Bildung von Säuren wie Essigsäure, Autoprotolyse von Wasser) auf die Zugabe der Katalysatoren verzichtet werden. Ein allgemeines Schema der Vorbehandlung von Biomasse via Organosolv-Verfahren mit Methanol bzw. Ethanol ist in Abbildung 9 zu sehen.

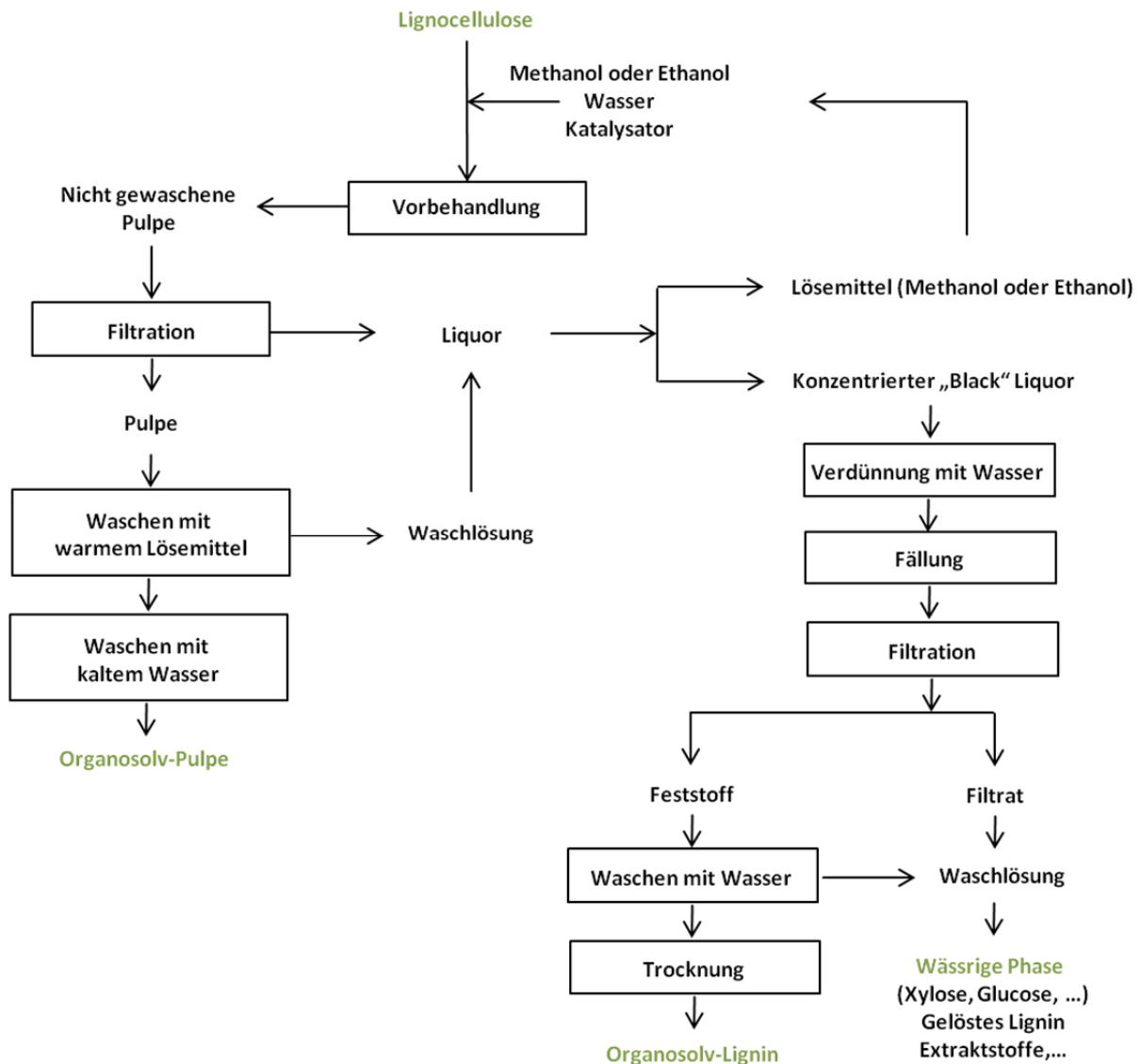


Abbildung 9 Ein allgemeines Fließbild des Organosolv-Verfahrens mit Methanol oder Ethanol als Lösemittel nach Zhao et al.^[54]

Die Behandlung von Holz mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch wurde bereits am Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben, an großtechnischer Bedeutung gewann es allerdings erst 1983 nach der Entdeckung des positiven Einflusses für die enzymatische Hydrolyse. Neilson et al. konnten zeigen, dass die enzymatische Zersetzung mittels Organosolv-Verfahren vorbehandelter Biomasse (Pappel) 1,8 Mal schneller als die Zersetzung nicht behandelter Biomasse abläuft.^[56] Seit 2001 wurde das Organosolv-Verfahren von vielen wissenschaftlichen Gruppen im Hinblick auf die Integration dieser Vorbehandlungsmethode in den so genannten Lignol-Prozess weiter untersucht und optimiert.^{[57], [58], [59], [60], [61]} Der Lignol-Prozess besteht aus zwei Prozessschritten, nämlich die Organosolv-Fraktionierung (=Primärraffination) gefolgt von der enzymatischen Hydrolyse und der Fermentation der Cellulose- und Hemicellulose-Fraktion unter Ethanol-Gewinnung (=Sekundärraffination). Die Lignin-Fraktion kann zur Herstellung vieler wertvoller Produkte genutzt werden. In den Arbeiten von Huijgen et al. wurde der Einfluss von verschiedenen Parametern wie der

Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit und dem Wasser/Solvent-Verhältniss während der Organosolv-Vorbehandlung untersucht.^{[62], [63], [64]} Dabei konnte die enzymatische Zersetzung der Organosolv-Pulpe um 69 % im Vergleich zur Zersetzung der nicht behandelten Biomasse gesteigert werden. Als die qualitätsrelevanten Prozess-Parameter für die resultierende Pulpe zeigten sich die Reaktionstemperatur sowie das Wasser/Solvent-Verhältnis.^[64]

Herkömmliche Methoden zur Cellulose-Gewinnung Heutzutage werden in der Zellstoff- und Papier-Industrie standardmäßig unterschiedliche Methoden für die Gewinnung von reiner Cellulose aus Holz und anderen Rohstoffen angewandt. Zu den am häufigsten eingesetzten Prozessen zählen die Sulfit- und Sulfat-Verfahren. Das Sulfit-Verfahren wird typischerweise mit Magnesium-, Calcium-, Natrium- oder Ammoniumhydrogensulfid und Schwefeldioxid bei Temperaturen von ca. 140 °C durchgeführt. Die Lignin-Fraktion wird durch eine Sulfonierung entfernt. Abhängig von dem pH-Wert, der durch Verwendung unterschiedlicher Kationen eingestellt werden kann, geht die Hemicellulose entweder in die wässrige Phase (saures Milieu) über oder sie verbleibt in dem Zellstoff zusammen mit der Cellulose-Fraktion (neutrales Milieu). Das alkalische Sulfat-Verfahren wird bei einer Temperatur von 170 °C und unter Verwendung von Natriumhydroxid und Natriumsulfid durchgeführt. Das Lignin wird dabei gespalten und geht in die so genannte Schwarzlauge über. Der pH-Wert beim Sulfat-Prozess liegt bei ca. 14.

2.2.2. Sekundärraffination in der LCB

Aus der Primärraffination resultieren verschiedene Fraktionen, die auch als Plattform bezeichnet werden können. So erhält man nach der primären Verarbeitung der Lignocellulose drei unterschiedliche Fraktionen: Eine ist reich an Cellulose, die zweite angereichert mit Hemicellulose und die dritte beinhaltet zum größten Teil nur Lignin. Die Reinheit dieser Fraktionen sowie deren Eigenschaften hängen signifikant von den Prozessbedingungen der Vorbehandlungsmethode ab. Anders als in der Papierindustrie, wo bei der Holz-Verarbeitung Lignin in großen Mengen als Abfallstoff anfällt, ist es für die Wirtschaftlichkeit der Bioraffinerie wünschenswert, möglichst alle Stoffströme zu verwerten. Heutzutage sind der schonende Umgang mit Ressourcen und eine abfallfreie Produktion wichtige Punkte bei der Entwicklung von neuen Prozessen für die Verwertung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Wie in dem vorherigen Kapitel beschrieben wurde, ist die Lignol-Bioraffinerie (bzw. der Lignol-Prozess) eines der meist erforschten und angewandten Konzepte für die LCB. Nach der ersten Fraktionierung (meist via Organosolv-Verfahren) wird die Cellulose im Rahmen der Sekundärraffination mit Hilfe von Cellulose-zersetzenden Enzymen (Cellulasen) in Glucose-Einheiten hydrolysiert. Anschließend findet die Fermentation zu Ethanol statt. Die Hemicellulose-Fraktion wird ebenfalls durch einen Fermentationsvorgang zu Ethanol umgesetzt. Entferntes Lignin

kann beispielsweise als Bindemittel oder für die Herstellung von Polymeren eingesetzt werden. In den folgenden Abschnitten werden für die einzelnen Fraktionen die entsprechenden Prozesse und die daraus resultierenden Produkte, die bei der Sekundär raffination eingesetzt werden können, erläutert.

Sekundär raffination von Lignin und die Produkte der Lignin-Familie Abhängig von der verwendeten Methode der Primär raffination werden verschiedene Lignine erhalten. Als Abfallstoff der Papierindustrie wird entweder das nach dem Sulfat-Verfahren (Kraft-Aufschluss) gewonnene Kraft-Lignin (auch Alkali-Lignin genannt), oder das nach dem Sulfit-Verfahren gewonnene Ligninsulfonat erhalten. Die Lignine zeichnen sich durch eine sehr breite Molmassenverteilung aus, was dazu beiträgt, dass diese Stoffe als Netz-, Dispergier- und Bindemittel verwendet werden können. Der Klason-Prozess erzeugt so genanntes Klason-Lignin, das durch die Vorbehandlung mit 72 %iger Schwefelsäure eine stark veränderte Struktur im Vergleich zu dem in der Natur vorkommenden Lignin aufweist.^[65] Aufgrund der relativ milden Reaktionsbedingungen des Organosolv-Verfahrens zeichnet sich das Organosolv-Lignin durch eine hohe Reinheit aus und besitzt eine sehr ähnliche Struktur wie das native Lignin.^[32] Typischerweise wurde Lignin bisher als Brennstoff für die Gewinnung von Energie verwendet. Da in der Bioraffinerie deutlich mehr Lignin als bisher in der Papier- und Zellstoff-Industrie anfällt und über die thermische Verwertung hinaus Einsatzmöglichkeiten gefragt sind, müssen neue Prozesse der Lignin-Verarbeitung entwickelt werden.^[66] Die Lignin-Fraktion kann durch Polymerisationsreaktionen in unterschiedliche Polymere umgewandelt werden, die beispielsweise als Klebstoffe oder Beton-Additive sowie als Bestandteil von Epoxidharzen, Kohlenstofffasern oder als Polyurethane verwendet werden können. Eine vielversprechende zukünftige Strategie ist die Spaltung von Lignin zur Bildung von vielen kurzkettigen phenolischen Produkten sowie Lignin-Monomeren. Einer der bereits etablierten Prozesse ist die alkalische Hydrolyse/Oxidation von Ligninsulfonat unter Bildung von Vanillin, welches zu den wichtigsten Aromastoffen zählt. Durch eine weitere Oxidationsreaktion kann Vanillinsäure synthetisiert werden. Im Allgemeinen führt die Umsetzung von Lignin unter oxidativen Bedingungen (z.B. unter Luft-Präsenz oder mit H₂O₂) zur Produktion von aromatischen Aldehyden bis hin zu Carbonsäuren, wobei das Produktspektrum sowie die erreichten Ausbeuten von den Reaktionsbedingungen abhängen.^[67] Eine sehr schnelle Partialoxidation bei Temperaturen von 1200 °C resultiert in der Bildung von Acetylen.

Eine weitere Klasse thermochemischer Prozesse, bei der aus Lignin wertvolle Chemikalien sowie Brennstoffe entstehen, ist die Pyrolyse. Diese wird, anders als die Oxidation, unter Luft- bzw. Sauerstoff-Ausschluss und bei hohen Temperaturen (>400 °C) durchgeführt. Die Hauptprodukte sind kohlenartige Feststoffe (char), flüssige Öle sowie gasförmige Produkte wie CO, CO₂, H₂ und CH₄. Die Reaktionstemperatur und die Aufheizrate entscheiden über die Menge der einzelnen Komponenten.^[68] Allerdings ist das Pyrolyseöl aufgrund des hohen Sauerstoffanteils instabil und muss weiterverarbeitet werden, um das Öl lagerfähig zu machen. Demgegenüber erscheint die Gewinnung von

Spaltprodukten und deren Vermarktung als Feinchemikalien als eine bessere Lösung. Die Zugabe von Wasserstoff in das Reaktionssystem verursacht die Hydrogenolyse/Hydrocracken von Lignin, wobei wichtige Aromaten wie Phenole oder Kresol produziert werden können. Allerdings steht die Wissenschaft vor vielen Herausforderungen bei der Lignin-Fraktionierung. Die bereits beschriebenen Prozesse müssen weiter optimiert und neue robuste Katalysatoren müssen entwickelt werden, um die Wirtschaftlichkeit von Bioraffinerien zu gewährleisten.^{[32], [66]}

Sekundärrefinanzierung von Hemicellulose und die Produkte der Hemicellulose-Familie Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben wurde, stellen die Pentosen wie Xylose und Arabinose sowie die Hexosen wie Glucose, Mannose oder Galactose die Hauptbausteine der Hemicellulose dar. Die derzeitige industrielle Erzeugung von Lignocellulose in der Papier- und Zellstoff-Industrie basiert auf Prozessen, die eine Hemicellulose-Fraktion mit Verunreinigungen aus Cellulose- und Lignin liefern. Um reine Hemicellulose zu gewinnen, müssen weitere Vorbehandlungsmethoden eingesetzt werden. Zu solchen Prozessen gehört z. B. die saure Vorhydrolyse, die Hydrothermolyse, „Steam“-Explosion oder auch das Organosolv-Verfahren.^{[10], [69]} Die saure Vorhydrolyse kann den anderen Vorbehandlungsmethoden vorgeschaltet werden. Als Beispiel kann die Arbeit von Huijgen et al. genannt werden, bei der die lignocellulose Biomasse (Weizenstroh) zuerst mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure vorhydrolysiert wurde, um die Polyosen zu entfernen.^[63] Als nächster Arbeitsschritt wurde das Organosolv-Verfahren verwendet und die erhaltene cellulosehaltige Organosolv-Pulpe konnte anschließend für die enzymatische/fermentative Ethanol-Gewinnung eingesetzt werden. Abhängig von der Art der Biomasse unterscheiden sich die Komponenten der Hemicellulose-Fraktion signifikant. Hemicellulose gewonnen aus Laubholz oder Stroh besitzt mehr Xylane (Pentosen) wobei Nadelholz-Hemicellulose reich an Hexosen (Glucomannan) ist.^[70] Die traditionellen biotechnologischen Ansätze führen zur Produktion von Alkoholen, wobei die Ausbeuten des fermentativen Vorgangs in den letzten Jahren immer weiter erhöht werden konnten. Außerdem wird Hemicellulose für die Energie-Gewinnung, als Klebstoff oder auch für die Hefe-Produktion in der Futtermittelindustrie eingesetzt. Nichtsdestotrotz müssen auch hier neue Wege erforscht werden, die die Polyosen in wertvolle Chemikalien oder Brennstoffe umwandeln können und die Ökonomie der LCB verbessern. Eine der wichtigsten Reaktionen hierfür ist die Hydrolyse (saure, basische, gemischte sauer-basische Hydrolyse), die dieses Makromolekül in seine einzelnen Bausteine Xylose oder Mannose umwandelt. Diese beiden wichtigen Bausteine können weiter verarbeitet werden, wobei das Augenmerk deutlich auf die „Xylose-Chemie“ gerichtet wird. Durch eine katalysierte Hochdruck-Hydrierreaktion kann aus Xylose Xylitol erhalten werden. Xylitol wird zum Einen als Süßstoff verwendet, zum Anderen für die Produktion von Vitamin C, Tensiden oder Weichmacher eingesetzt. Die Abspaltung der drei Wassermoleküle aus der Xylose und die Ringschließung führen zur Bildung von Furfural, einem anderen wichtigen Zwischenprodukt der Xylose-Produktfamilie. Vom Furfural ausgehend werden zahlreiche Produkte wie Furfurylalkohol,

Furan, Methylfuran, Tetrahydrofuran oder Furan-2-Carbonsäure durch verschiedene Reaktionen wie z.B. Reduktion, Decarbonylierung oder Hydrierung gebildet.^[10] Auch als Fungizid und als Extraktionsmittel findet Furfural seine Anwendung. Sehr vielversprechend ist die Anwendung der weiteren Furfural-Folgeprodukte wie Methylfurfural und Methyltetrahydrofuran als Brennstoffadditiv. Obwohl die Furfural-Chemie aussichtsreiche Möglichkeiten bietet, besteht auch hier die Notwendigkeit der Verfahrensverbesserung wie z.B. Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems als Ersatz für die derzeit benutzten korrosiven verdünnten Säure-Lösungen sowie Alternativen zur kostenintensiven Wasserdampfdestillation, die als Trennverfahren zur Gewinnung der Produkte dient.^[71]

Sekundärraffination von Cellulose und die Produkte der Cellulose-Familie Cellulose macht den größten Teil von Lignocellulose aus und ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer der Welt. Daher ist die aus der Primärraffination gewonnene cellulosehaltige Fraktion eine wichtige Kohlenstoffquelle für Bioraffinerien, die zu einer großen Vielzahl an Produkten und einem breiten Anwendungsspektrum umgewandelt werden kann. Vielversprechende Reaktionsrouten und entsprechende Produkte der Cellulose-Verarbeitung sind in Abbildung 10 zu sehen. Eine der Hauptreaktionen in der Cellulose-Sekundärraffination ist die Hydrolyse. Dabei werden durch die Spaltung der glykosidischen Bindung Oligomere und Glucose gewonnen. Glucose ist das bedeutsamste Cellulose-Derivat und Zwischenplattform für die Herstellung von Stoffen wie Sorbitol, 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), organischen Säuren (z.B. Gluconsäure, Glutaminsäure, 3-Hydroxypropionsäure), Alkoholen (Ethanol) und vielen anderen Stoffen. Dabei kommen verschiedene Reaktionen wie die Hydrierung, Dehydrierung, Oxidation und Isomerisierung zum Einsatz.^{[10], [72]}

Für die Bildung von Sorbitol wird das Glucose-Molekül mit Hilfe von Katalysatoren unter Wasserstoffatmosphäre hydriert. Die typischen Reaktionsbedingungen sind 100-150 °C, 100-150 bar Wasserstoff und als Katalysator kann beispielsweise Raney-Ni eingesetzt werden.^[73] In den letzten Jahren wurden viele weitere heterogene Katalysatoren (z.B. geträgerte Ruthenium- und Nickel-Katalysatoren) für die Glucose-Hydrierung entwickelt.^{[74], [75]} Sorbitol wird für die Ascorbinsäure-Produktion (Vitamin C) in großtechnischem Maßstab benötigt. Durch die Sorbitol-Dehydratisierung können die Stoffe Sorbitan bzw. Isosorbit erhalten werden. Eine in Zukunft aussichtsreiche Verwendung von Sorbitol ist die Herstellung von Alkydharzen und Tensiden.^[76] Sorbitol gehört zu den 12 potentiellen biomassebasierten Plattformchemikalien, die durch das U.S. Department of Energy im Jahr 2004 benannt wurden.^[77]

Hydrierungsreaktionen sind bei der Gewinnung von Produkten aus Biomasse oft eng mit einem anderen Reaktionstyp, der so genannten Hydrogenolyse verknüpft.^[78] Ausgehend von Cellulose, Glucose oder Sorbitol führt die hydrogenolytische Spaltung dieser Moleküle zu kurzketigen Produkten wie Aldehyden, Ketonen, Polyolen oder einwertigen Alkoholen (Ethanol, Methanol) bis hin zu vollständiger Zersetzung zu CH₄, CO₂ und CO. Die Produktion von Polyolen aus nachwachsenden

Rohstoffen, vor allem Ethylenglycol, Propylenglycol, sowie Sorbitol steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Aus diesem Grund werden die Reaktionswege, Reaktionsmechanismen sowie die bis dato erforschten Katalysatorsysteme, die zur Bildung der gewünschten Moleküle führen, im nächsten Kapitel (2.3) detailliert vorgestellt.

Unter basischen Bedingungen isomerisiert Glucose zu Fructose, die ein wichtiger Stoff für die Lebensmittel- und Pharmaindustrie ist. Eine weitere Möglichkeit Fructose aus Glucose zu produzieren ist die Verwendung des Enzyms Glucose-2-Oxidase in einem Fermentationsschritt gefolgt von einer Hydrierung mit Hilfe von Metallkatalysatoren (z.B. Pd, Raney-Ni).^[79] Die Abspaltung von drei Wasser-Molekülen von der Fructose führt zu HMF, wobei die Dehydrierung durch eine Säure katalysiert wird. Anschließend kann mittels einer Re-Hydratisierung (Addition von zwei Wasser-Molekülen) Lävulinsäure sowie Ameisensäure gebildet werden. HMF und Lävulinsäure bieten ebenfalls zahlreiche Möglichkeiten der Weiterverarbeitung. Als Beispiel kann 2,5-Furandicarbonsäure genannt werden, die durch Oxidation von HMF gebildet und als Monomer in der Polymer-Herstellung, anstatt der verbreiteten Terephthalsäure, eingesetzt werden kann.^[10]

Die enzymatische und fermentative Umsetzung von Cellulose führt zur Entstehung von Verbindungen wie Ethanol, Aceton, Essigsäure oder Milchsäure. Die Entwicklung neuer Enzyme, die günstiger und weniger empfindlich gegenüber schwankenden Reaktionsbedingungen und möglichen Verunreinigungen sind sowie die Optimierung der Prozesse bezüglich der Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeuten sind aktuelle Herausforderungen der heutigen Biotechnologie.^[80]

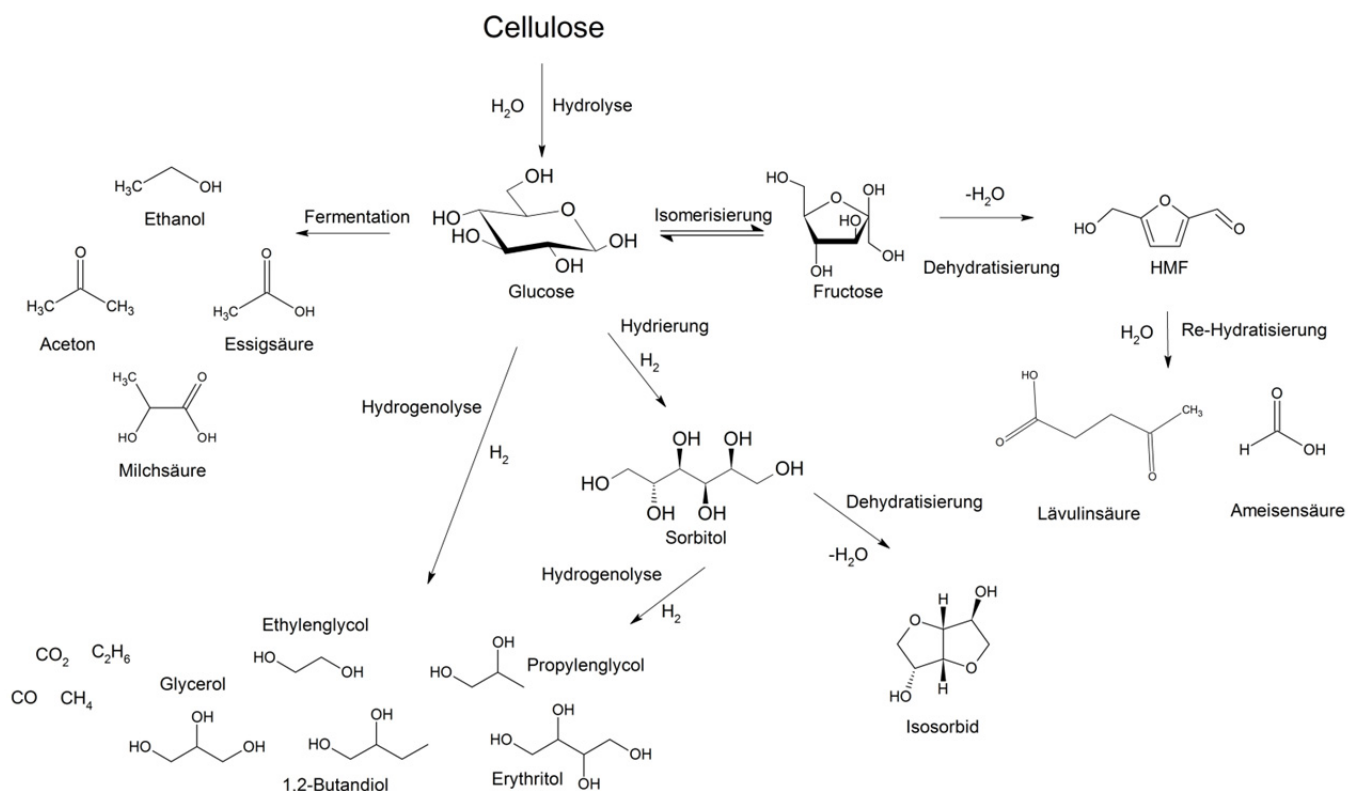


Abbildung 10 Bedeutende Reaktionsrouten und Produkte der Cellulose- (bzw. Glucose-) Chemie.

2.3. Umsetzung von Cellulose

Die hohe Funktionalität der Cellulose ermöglicht die Herstellung vieler unterschiedlicher Moleküle aus diesem nachhaltigen Material. Dementsprechend existieren viele mögliche Reaktionswege, die zur Bildung der gewünschten Produkte führen können. In den folgenden Abschnitten werden die Hauptreaktionspfade ausführlich beschrieben, die zur Herstellung von Polyolen genutzt werden können.

2.3.1. Hydrolyse von Cellulose

Die Hydrolyse von Cellulose ist eine schrittweise Depolymerisationsreaktion, die zunächst zur Bildung von Oligomeren mit unterschiedlichen Kettenlängen führt. Bei einem hohen Depolymerisationsgrad wird Cellobiose, das Disaccharid der Cellulose sowie das Monomer Glucose erhalten. Aufgrund der komplexen Makrostruktur der Cellulose ist diese in den meisten üblichen organischen Lösemitteln sowie in Wasser (bei Raumbedingungen) nicht löslich. Daher ist die Depolymerisierung der Cellulose ohne Verwendung von Katalysatoren oder zusätzliche Energiezufuhr in das Reaktionssystem kaum möglich. Die Hydrolyse kann säurekatalysiert, enzymatisch, in ionischen Flüssigkeiten, in heißem Wasser unter Druck oder an heterogenen Katalysatoren ablaufen.

Bereits Anfang des letzten Jahrhunderts wurde die Säure-katalysierte Hydrolyse durch Arbeiten von Scholler^[81] und Bergius^[82] bekannt. Allerdings wurden die Prozesse nicht für reine Cellulose, sondern für die Verzuckerung (Verflüssigung) von Holz verwendet. Im Scholler-Prozess wurde eine 0,5 Ma.-% Schwefelsäurelösung für die Erzeugung von fermentierbaren Zuckern (Ausbeute 50 Ma.-%) aus Holzabfällen (Reaktionsbedingungen von 170 °C, 20 bar, 45 Minuten) eingesetzt. Die Reaktion wird dabei unter druckstoßartiger Dampfeinwirkung (Dampf ca. 8 bar; Druckperkolationsprinzip) durchgeführt. Durch die Verwendung von konzentrierter Salzsäurelösung (40 Ma.-%) konnte beim Bergius-Verfahren bei Raumtemperatur gearbeitet werden. Die Hemicellulose und Cellulose wurden innerhalb von wenigen Stunden hydrolysiert und Lignin blieb als Feststoff zurück. Im Laufe der Jahre wurden diese Prozesse durch zahlreiche Optimierungsschritte weiterentwickelt, wobei verschiedene Mineralsäuren (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , HF) sowie organische Säuren (Carboxylsäure oder p-Toluolsulfonsäure) als homogene Katalysatoren verwendet wurden.^{[83], [84], [85], [86]} Im Allgemeinen gilt, dass die Prozesse mit konzentrierten Säuren eine höhere Ausbeute an reduzierten Zuckern in kürzerer Zeit liefern, allerdings wird auch eine gesteigerte Bildung an Nebenprodukten, wie HMF beobachtet. Für die Reaktionen werden meist Temperaturen zwischen 90 und 260 °C bei atmosphärischen oder höheren Drücken genutzt. Bei allen diesen Prozessen besteht das Problem der Bildung von ungewünschten Salzen bei der abschließenden Neutralisation (Entsorgung) des Abwassers sowie der hohen Materialkosten für die Werkstoffe der Reaktoren, die korrosionsbeständig sein müssen. Diese Probleme können durch den Einsatz von Kohlensäure (H_2CO_3), die aus gasförmigem CO_2 in-situ durch eine Reaktion mit Wasser gebildet wird, gelöst werden. Anschließend dissoziiert die Kohlensäure in der wässrigen Lösung wodurch H^+ -Ionen entstehen, die an der sauren katalytischen Hydrolyse beteiligt sind. Die Kohlensäure hat zum Einen deutlich niedrigere korrosive Eigenschaften im Vergleich zu den oben genannten Säuren, zum Anderen ist die Wiedergewinnung von H_2CO_3 durch eine Entgasung bei niedrigen Drücken leicht durchzuführen.^[87] Gute Ergebnisse für die Cellulose-Hydrolyse, um Glucose und reduzierte Zuckermoleküle zu gewinnen, konnten auch mit festen, abtrennbaren Heteropolysäuren wie Wolframatophosphorsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) oder Salzen von Metallkationen (Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{3+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Ru^{3+} , Al^{3+} , ...) und $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ erzielt werden.^{[88], [89]}

Die Hydrolyse von Cellulose ist auch ohne die Zugabe eines homogenen Katalysators im wässrigen Medium möglich. Dafür müssen allerdings hohe Reaktionstemperaturen und Drücke eingestellt werden, um das Wasser in den so genannten sub- und superkritischen Zustand zu bringen. Sasaki et al. konnte zeigen, dass verschiedene Cellulose-Oligomere (Cellohexose, -pentose, -tetraose, triose, -biose) sowie Glucose, Fructose und weitere Degradationsprodukte wie HMF gebildet wurden, wenn die Hydrolyse von mikrokristalliner Cellulose bei Temperaturen von 320-400 °C und einem Druck von 250 bar durchgeführt wurde.^{[90], [91], [92]} Allerdings würden bereits Temperaturen von über 150 °C und moderatere Drücke ausreichen um die amorphe Cellulose zu depolymerisieren.^[93] In diesem Fall wird

über heißes komprimiertes Wasser (HKW) gesprochen. HKW zeigt unter diesen Bedingungen andere Eigenschaften als bei Raumtemperatur, wie z.B. schwächere Wasserstoffbrücken, geringere Dielektrizitätskonstante, ein etwa drei Größenordnungen höheres Ionenprodukt (K_W) und auch die Menge an gelösten Gasen (H_2 und O_2) kann deutlich gesteigert werden (im Vergleich zu Normaldruck). Diese Eigenschaften können zum Teil auf die Autoprotolyse von Wasser zurückgeführt werden. Yu und Wu publizierten, dass mikrokristalline Cellulose eine um 30 K höhere Temperatur von 180 °C im Vergleich zu amorpher Cellulose für das Einsetzen der Hydrolyse-Reaktion benötigt.^[94] Als Nachteil der Hydrolyse mittels HKW ist die relativ geringe Selektivität zu einem Hauptprodukt, die durch die geringe Stabilität der Glucose bei erhöhten Temperaturen bedingt ist, sowie der hohe Energieaufwand zu nennen.^{[95], [96]}

In Abbildung 11 ist der Reaktionsmechanismus der Hydrolyse, der sowohl für die mit HKW als auch für die Säure-katalysierte Hydrolyse anwendbar ist, veranschaulicht. Zunächst dissoziiert das Wasser bzw. Säure-Molekül, bevor es dann als H_3O^+ -Ion das Sauerstoffatom der glykosidischen Bindung angreift (d.h. C1-O-C4'Sauerstoff, Route I), was letztlich zur Bindungsspaltung führt. Die Protonierung kann allerdings auch an dem Sauerstoff, der sich im Pyran-Ring befindet, stattfinden (d.h. C1-O-C5 Sauerstoff, Route II). Dabei wird ein Carbokation mit einer zyklischen Sesselkonformation gebildet, wobei dieser energetisch anspruchsvolle Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Abschließend reagiert das Wasser mit dem Carbokation unter Bildung von Cellulose-Oligomeren mit kürzerer Kettenlänge bis hin zu Glucose-Monomeren unter der Abgabe des H_3O^+ -Kations.^{[83], [97]} Es wird vermutet, dass bei der Säure-katalysierten Reaktion die Hydrolyse überwiegend an der Stelle des C1-O-C4'Sauerstoffs abläuft.^[97] Yan et al. konnten zeigen, dass die Spaltung an dem C1-O-C5-Sauerstoff bevorzugt in neutraler und basischer Umgebung stattfindet.^[98] Allerdings wurde für diese Untersuchung statt Cellulose Cellobiose eingesetzt. Ob dies auch für die Cellulose-Hydrolyse der Fall ist, müsste mit weiteren Untersuchungen bestätigt werden.

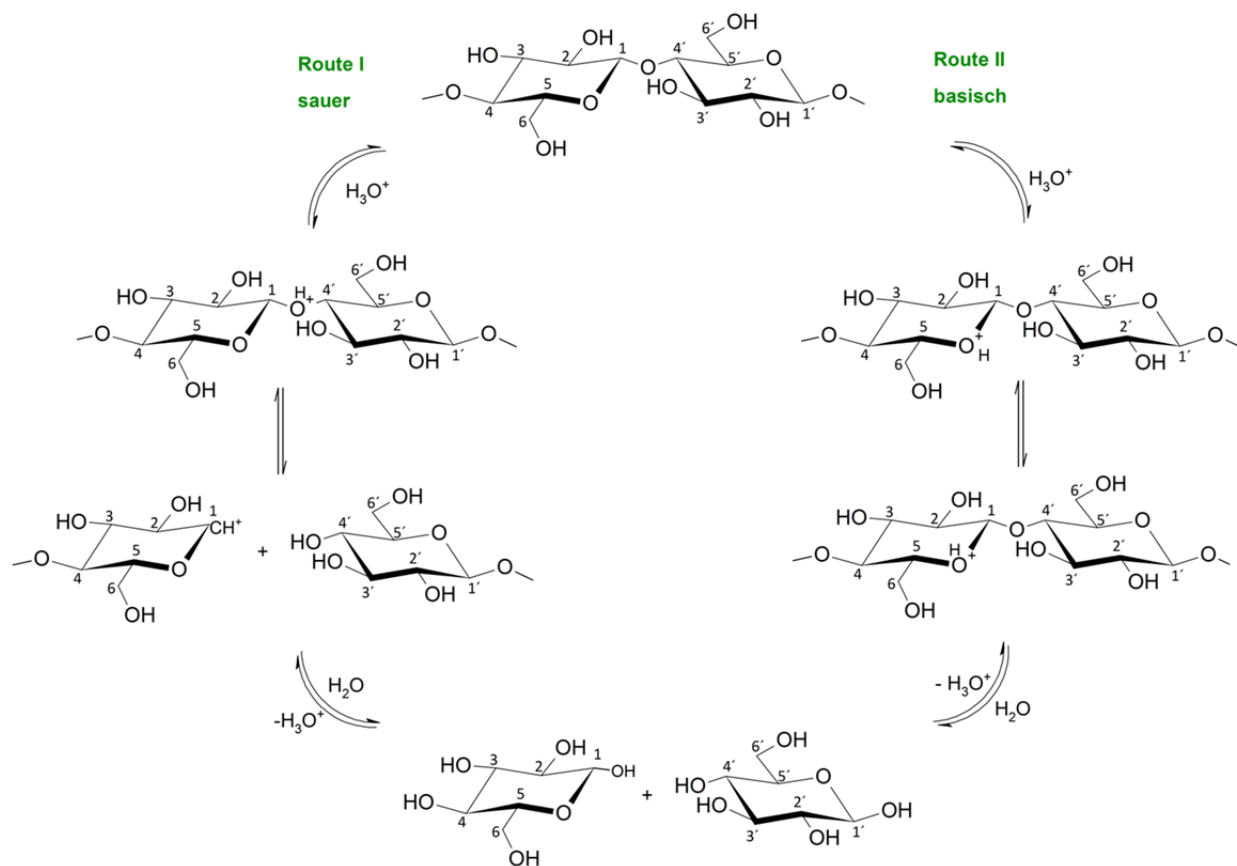


Abbildung 11 Cellulose-Hydrolyse: Mechanismus der Spaltung der glykosidischen Bindungen des Cellulose-Moleküls unter Bildung von Glucose. Geändert nach ^{[83], [97]}.

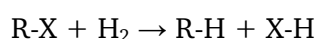
Obwohl Cellulose in fast allen herkömmlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist, stellen bestimmte ionische Flüssigkeiten (IL's) eine Ausnahme dar, die das komplexe Cellulose-Biopolymer bis auf die molekulare Ebene spalten können.^[99] Im Jahr 2002 benutzten Rogers et al. die ionische Flüssigkeit bestehend aus dem 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation $[C4mim]^+$ in einer Kombination mit verschiedenen Anionen (z.B. Cl^- , Br^- , SCN^- , BF_4^-) für die Depolymerisation von Cellulose.^[100] Die Kombination mit dem Chlorid-Anion zeigte sich als die effektivste. Hohe Ausbeuten an Glucose (ca. 90 Ma.-%) wurden beim Einsatz von HCl (20 Ma.-%) und $[EMIM]Cl$ aus Cellulose nach vier Stunden Reaktionszeit erhalten.^[101] Wenn $[EMIM]Cl$ zusammen mit $CuCl_2$ und $CrCl_2$ genutzt wurde, konnte HMF mit einer Ausbeute von bis zu 57 Ma.-% identifiziert werden.^[102] Einen interessanten Ansatz publizierten Rinaldi et al., die eine Kombination der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Chlorid mit unterschiedlichen festen Katalysatoren mit sauren Zentren (wie z.B. Amberlyst, Nafion, ZSM-5, $\gamma-Al_2O_3$, sulfoniertes ZrO_2) für die Depolymerisation von mikrokristalliner Cellulose und lignocellulosehaltige Biomasse erfolgreich testeten.^[103] Die schwierige Trennung der IL's nach der Reaktion von der Produktlösung sowie die hohen Kosten der IL's sind Hindernisse, die eine großtechnische Anwendung sehr unwahrscheinlich machen.

Die Problematik der Wiedergewinnung von homogenen Katalysatoren kann einfach durch den Einsatz von heterogenen Katalysatoren umgangen werden, da diese leicht abgetrennt werden können. Dhepe et al. verwendeten sulfoniertes mesoporöses SiO₂, Nafion-SiO₂, Amberlyst-15 sowie den Zeolith HZSM-5 für die Hydrolyse von Saccharose und Stärke.^[104] Nach der Reaktion mit HZSM-5 und Nafion-SiO₂ wurden deutlich geringere Mengen an Hydrolyse-Produkten beobachtet, während die sulfonierte SiO₂ und der Amberlyst-15 Katalysator vergleichsweise hohe Ausbeuten an Glucose wie bei der mit Schwefelsäure katalysierten Umsetzung erreichen konnte. Suganuma et al. zeigten als Erste, dass mit Hilfe von sulfoniertem Kohlenstoffmaterial durch eine hydrolytische Spaltung Cellulose depolymerisiert werden kann.^[105] Die Reaktion erzielte bei 100 °C nach drei Stunden eine Ausbeute von 68 Ma.-% an löslichen Produkten. Allerdings konnte nur eine Ausbeute von 4 Ma.-% an Glucose erreicht werden, die restliche Cellulose wurde in Form von löslichen Oligomeren (1,4-β-Glucan) gefunden. Parallel zu dieser Studie veröffentlichten Onda et al. eine Ausbeute an Glucose-Monomer von 40,5 Ma.-% (bei 150 °C und 24 Stunden Reaktionszeit), die beim Verwenden von sulfonierter Aktivkohle (AK-SO₃H) aus Cellulose gebildet wurde.^{[106], [107]} Langkettige lösliche Oligomere wurden dabei nur mit einer Ausbeute von ca. 2 Ma.-% detektiert. Eine weitere Steigerung der Glucose-Ausbeute bis zu 50 Ma.-% (150 °C, 24 Stunden) publizierten Van de Vyver et al., wobei eine spezielle Form an Kohlenstoffmaterial (Silica/Kohlenstoff Nanocomposites aus Tetraethylortosilan (TEOS)) für die Reaktion eingesetzt wurde.^[108] Ein sulfonierter mesoporöser Kohlenstoff CMK-3, der durch Infiltrieren von SBA-15 mit Glucose gefolgt von Carbonisieren, Entfernen des Siliziumträgers und Sulfonieren mit H₂SO₄ bei 250 °C hergestellt wurde, hydrolysierte Cellulose mit einer sehr hohen Glucose-Ausbeute von 75 Ma.-% (Celluloseumsatz 94 %).^[109] Allerdings wurde dabei die Cellulose für 48 Stunden in einer Kugelmühle vorbehandelt und erst dann für die Reaktion eingesetzt. Auch andere Materialien als Kohlenstoff zeigten Aktivität für die hydrolytische Umsetzung von Cellulose zu Glucose. Als Beispiel kann der Einsatz von eisenhaltigen sauren heterogenen Katalysatoren wie Fe₃O₄-SBA-SO₃H genannt werden. Dieser Katalysator besitzt eine mesoporöse Struktur und kann amorphe Cellulose in Glucose mit einer Ausbeute von 50 Ma.-% (120 °C; 1 Stunde) umwandeln. Jedoch wurden während der Hydrolyse von mikrokristalliner Cellulose nur 26 Ma.-% an Glucose gewonnen.^[110]

Obwohl die Forschung zur heterogenen Katalyse für den Einsatz bei der Cellulose-Hydrolyse bisher vielversprechende Ergebnisse erbrachte, müssen noch aktivere Katalysatoren entwickelt werden, die die Cellulose, die am Anfang der Reaktion als ungelöster Feststoff vorliegt, mit einer hohen Ausbeute zu Wunschprodukten hydrolysieren können und gleichzeitig eine gute Stabilität in dem Reaktionsmedium (meist heißes komprimiertes Wasser) aufweisen. Eine zusätzliche Herausforderung ist dabei der nur bedingte Kontakt zwischen den festen Katalysator- und Cellulose-Partikeln, der zu einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit als vergleichsweise bei der homogen katalysierten Reaktion führt.^[14]

2.3.2. Hydrogenolyse von Cellulose

Eine vielversprechende Alternativroute zu der im vorherigen Kapitel beschriebenen Hydrolyse zur Gewinnung von Chemikalien aus Cellulose stellt die so genannte Hydrogenolyse dar. Obwohl diese Reaktion bereits 1930 von Ellis für organische Substanzen beschrieben wurde, definierten Adkins und Connor^[111] im Jahr 1932 die Hydrogenolyse erneut als eine Reaktion, bei der Kohlenstoff-Kohlenstoff- oder Kohlenstoff-Heteroatom-Einfachbindungen aufgespalten werden. Dabei werden keine mechanistischen Annahmen in die Definition mit einbezogen und die Reaktion wird allein durch die Stöchiometrie der folgenden Reaktion bestimmt.^[78]



X kann dabei eine Alkylkette oder eine andere funktionelle Gruppe (z.B. OH, OR, SH,...) sein, die das Heteroatom beinhaltet. Die Hydrogenolyse findet heute breite Anwendung z. B. bei der Entfernung von ungewünschten Komponenten (Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff) bei der Erdölraffination. Im Falle der Hydrogenolyse von Cellulose können prinzipiell drei unterschiedliche Wege beobachtet werden. Zum einen wird die Cellulose zuerst zu Monomerbausteinen hydrolysiert und nachfolgend die Glucose-Moleküle zu Polyolen mit denselben Kettenlängen (d.h. C6-Körper) hydriert. Dieser Vorgang wird auch mit dem Begriff hydrolytische Hydrierung bezeichnet (Hydrolyse + Hydrierung). Im zweiten Fall wird die Glucose durch eine weitere Hydrogenolyse zu kurzkettigen C1-C5 Produkten gespalten (Hydrolyse + Hydrogenolyse). Die Polysaccharide können allerdings auch ohne Hydrolyse direkt durch C-C- und C-O-Bindungsspaltungen hydrogenolysiert werden (reine Hydrogenolyse).^[78] Diese Reaktionspfade treten sehr oft gemeinsam auf, weshalb alle möglichen Produkte und Reaktionen in Abbildung 12 gemeinsam betrachtet werden.

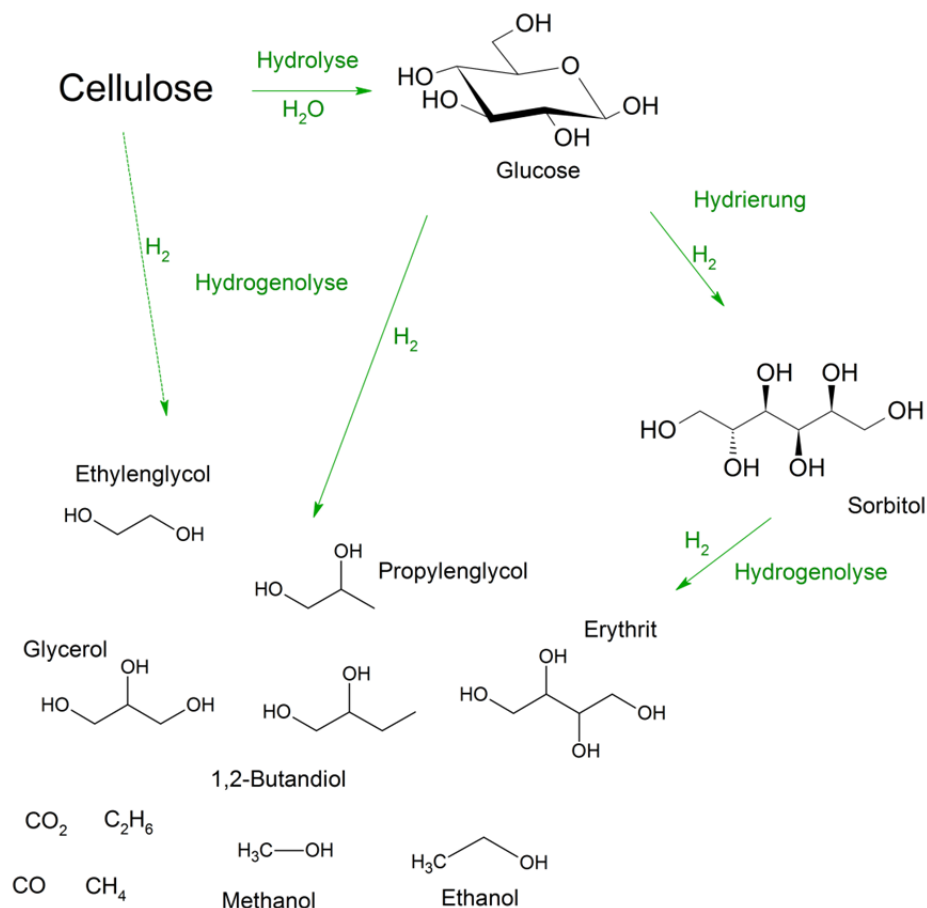


Abbildung 12 Mögliche Reaktionspfade der Cellulose-Umsetzung.

Fukuoka und Dephe publizierten 2006 zum ersten Mal über eine direkte Umsetzung von Cellulose zu Zuckeralkoholen mit Hilfe von heterogenen Katalysatoren.^{[95], [112]} Die Reaktion wurde in Wasser bei 190 °C und 50 bar Wasserstoff (gemessen bei Raumtemperatur) durchgeführt, wobei die Aktivkomponenten Pd, Pt, Ru, Ni oder Ir auf unterschiedlichen Trägern ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Zeolith HUSY) eingesetzt wurden. Die besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung von Ruthenium und Platin erzielt. Beispielhaft kann eine Ausbeute an Zuckeralkoholen (Sorbitol+Mannitol) von 31 Ma.-% genannt werden, die nach 24 Stunden Reaktionszeit mit dem Katalysator mit 2,5 Ma.-% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erhalten wurde. Die Schlüsselrolle spielte dabei der Einsatz von Katalysator-Trägern mit sauren Zentren (für die sauer katalysierte Hydrolyse) in der Kombination mit Hydrierkomponenten (für die Hydrierung von Glucose). Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus basiert auf der Studie von Hattori et al., bei der für ein sehr ähnliches Katalysatorsystem (Platin auf saurem festen Trägermaterial $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$) die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf Platin-Partikeln postuliert wurde. Die dabei entstehenden Wasserstoff-Atome werden durch einen Spillover-Mechanismus zu dem sauren Träger gebracht und dadurch aktive saure Zentren (H^+) für die Hydrolyse-Reaktion gebildet (siehe auch Abbildung 13).^[113]

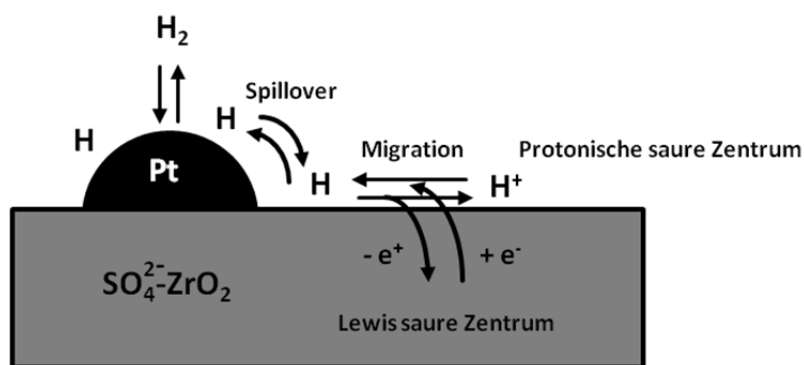


Abbildung 13 Der durch Hattori et al. vorgeschlagene Mechanismus zur Bildung von protonischen sauren Zentren aus molekularem Wasserstoff durch die Dissoziation gefolgt von einem Spillover-Mechanismus auf einem festen sauren Trägermaterial. Geändert nach ^[113].

Nach der Veröffentlichung der Arbeit von Fukuoka und Dephe begannen viele wissenschaftliche Gruppen, auf dem Gebiet der Cellulose-Umsetzung unter Einsatz von unterschiedlichen heterogenen Katalysatoren zu forschen. Luo et al. setzten für die Cellulose-Hydrogenolyse einen 4 Ma.-% Ru/C Katalysator ein und erzielten nach der Reaktion bei 245 °C und 60 bar H_2 (gemessen bei Raumtemperatur) eine Ausbeute an C6-Zuckeralkoholen (Sorbitol+Mannitol) von 39,3 Ma.-%.^[75] Die Reaktionsdauer betrug 30 Minuten und der erreichte Cellulose-Umsatz lag bei knapp 86 %. Außerdem wurden auch andere kurzkettigen Polyole wie Xylitol, Erythritol, Propylenglycol, Ethylenglycol sowie Methanol und Spuren von Methan detektiert (Gesamtausbeute von ~41 Ma.-%). Die Stabilität des Katalysators konnte in fünf nacheinander folgenden Recyclingversuchen bestätigt werden, wobei keine Veränderungen beim Produktspektrum sowie auf der Katalysatoroberfläche beobachtet wurden. Anders als in der Arbeit von Fukuoka und Dephe berichtete Luo, dass der erste Schritt, die Hydrolyse von Cellulose zu Glucose, durch H^+ Ionen katalysiert wird, wobei diese Protonen in-situ aus Wasser-Molekülen bei erhöhten Temperaturen gebildet werden. Die Autoprotolyse von Wasser unter Bildung von reversiblen sauren Spezies beschrieben bereits Sasaki^[90] und Akiya.^[93]

Deng et al. präparierten Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes, CNT) und verwendeten diese als Trägermaterial für unterschiedliche Aktivkomponenten (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Ag und Au).^[114] Diese Katalysatoren wurden dann für die Umsetzung von Cellulose bei 185 °C und 50 bar Wasserstoffatmosphäre eingesetzt. Als äußerst effektiv zeigte sich der Katalysator mit 1 Ma.-% Ru/CNT, der Cellulose zu Sorbitol mit einer Ausbeute von 69 Ma.-% innerhalb von 24 Stunden umwandeln konnte. Allerdings muss erwähnt werden, dass die Cellulose vor der Reaktion mit Phosphorsäure vorbehandelt wurde, um ihre Kristallinität zu erniedrigen. Auch die CNT's wurden mit einer konzentrierten Salpetersäure (68 Ma.-%) bei 110 °C 12 Stunden vorbehandelt.

Kohlenstoffnanofasern mit einer mesoporösen Struktur dotiert mit Nickelpartikeln (3 Ma.-% Ni/CNF) katalysierten die hydrolytische Hydrierung von Cellulose zu Sorbitol mit einer sehr ähnlichen Ausbeute von 50 Ma.-% und einem Cellulose-Umsatz von 92 % (190 °C, 60 bar H_2 , 24 Stunden).^[115] Die

Cellulose wurde in einer Kugelmühle vor der Reaktion gemahlen. Die Reaktion mit nicht gemahlener Cellulose resultierte in einer deutlich niedrigeren Sorbitol-Ausbeute (22,7 Ma.-%), wobei der Umsatz nahezu unverändert blieb (94 %).

Geboers et al. untersuchten den Einfluss der Heteropolysäuren $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ in Kombination mit einem 5 Ma.-% Ru/C Katalysator auf die Bildung von Hexitolen bei der hydrogenolytischen Zersetzung von Cellulose (190 °C, 50 bar H_2) und verglichen die Ergebnisse mit einem Katalysatorsystem bestehend aus H_2SO_4 und Ru/C.^[116] Nach 24 Stunden wurde ein um etwa 26 % höherer Cellulose-Umsatz (82 %) beim Einsatz des Ru/C+ $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ Katalysatorsystems erreicht. Auch die Ausbeute an C6-Zuckeralkoholen erreichte einen höheren Wert von 49 Ma.-%, wobei für das System mit H_2SO_4 +Ru/C nur ca. 28 Ma.-% Ausbeute identifiziert wurde. Nach der Behandlung von Cellulose in einer Kugelmühle wurde während der Reaktion mit dem rutheniumhaltigen Katalysator und der Heteropolysäure bereits nach einer Stunde ein Umsatz von 99 % und eine Gesamtausbeute an Sorbitol und Mannitol von 68 Ma.-% erzielt. Zudem konnte Sorbitan als Dehydrierungsprodukt mit einer Ausbeute von 19 Ma.-% gebildet werden. Bei einer Erhöhung des Wasserstoffdrucks auf 95 bar wurde eine Steigerung der Ausbeute an Sorbitol und Mannitol auf sogar 85 % beobachtet.

Die Gruppe um Palkovits publizierte über die katalytische Umsetzung von Cellulose mit verschiedenen auf Kohlenstoff geträgerten Edelmetall-Katalysatoren (Pt, Pd, Ru) in Kombination mit verdünnten Mineralsäuren (Schwefel- und Phosphorsäure).^[117] Unabhängig von dem eingesetzten heterogenen Katalysator konnten immer höhere Umsätze an Cellulose erreicht werden, wenn Schwefelsäure als zusätzlicher homogener Katalysator verwendet wurde. Dies ist auf die größere Säure-Stärke von Schwefelsäure im Vergleich zu Phosphorsäure zurückzuführen. Eine Ausbeute an Sorbitol von 33,2 Ma.-% (+26,7 Ma.-% an anderen C5-C6 Verbindungen) bei einem Cellulose-Umsatz von 72 % konnte mit dem Katalysatorsystem Ru/C+2,5 Ma.-% H_2SO_4 erreicht werden. Die Reaktionsbedingungen waren dabei 160 °C, 50 bar H_2 und eine Stunde Reaktionszeit. Die gleichen Reaktionsbedingungen und das Katalysatorsystem konnte effektiv auch für die Umsetzung von lignocellulosehaltige Biomasse (Fichtenholzspäne) übertragen werden, wobei 36 Ma.-% Sorbitol-Ausbeute und 14,4 Ma.-% Ausbeute an C5-C6 Verbindungen detektiert wurde. Allerdings stellt auch hier die Neutralisation der korrosiven verdünnten Säure-Lösung ein Problem dar, sollte dieses Verfahren in einer Lignocellulose-Bioraffinerie eingesetzt werden.

Um kurzkettige Polyole aus Cellulose produzieren zu können, ist eine erhöhte Aktivität des Katalysators bezüglich der C-C-Bindungsspaltungen im Vergleich zu den bereits beschriebenen Katalysatoren, die für die hydrolytische Hydrierung von Cellulose zu Zuckeralkoholen eingesetzt wurden, notwendig. Li et al. setzten Wolframcarbid geträgert auf Aktivkohle (30 Ma.-% $\text{W}_2\text{C}/\text{AK}$) mit Cellulose in wässrigem Medium bei 245 °C und unter Wasserstoffatmosphäre (60 bar gemessen bei

Raumtemperatur) ein. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde die Cellulose vollständig umgesetzt, wobei Ethylenglycol mit einer Ausbeute von 27,4 Ma.-% als Hauptprodukt erhalten werden konnte.^{[118], [119]} Die Ethylenglycol-Ausbeute konnte sogar auf bis zu 61 Ma.-% gesteigert werden, wenn Nickel dem Katalysator zugegeben wurde (2 Ma.-% Ni-30 Ma.-% W₂C/AK). Eine weitere Optimierung (Ethylenglycol-Ausbeute ~74 Ma.-%) wurde durch das Einbringen der aktiven Komponenten Nickel und Wolframcarbid auf ein neu entwickeltes Kohlenstoffmaterial mit dreidimensional verbundenen Mesoporen erreicht.^[120] Die Herstellung des Trägers basierte auf Infiltrieren von Saccharose in einen kommerziell erwerblichen Silicatträger (mit dreidimensional verbundenen Mesoporen). Nach einem Carbonisierungsvorgang entsteht Aktivkohle mit dem Abbild dieser Porenstruktur.

Um zu überprüfen, ob Wolfram auch in einer anderen Form als W₂C die Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung während der Cellulose-Hydrogenolyse zu kurzkettigen Polyolen katalysieren kann, präparierten Zheng et al. Katalysatoren mit elementarem Wolfram und einem zweiten Metall (Ni, Pd, Pt, Ir, Ru) und testeten diese für die Reaktion. Mit den bimettallischen Katalysatoren wurden vergleichbare Ergebnisse wie mit dem Ni-W₂C/AK-Katalysator gewonnen (Ausbeute an Ethylenglycol ca. 60 Ma.-%), wobei die Aktivität in folgender Reihenfolge anstieg: Ir-W/AK < Pt-W/AK < Pd-W/AK < Ru-W/AK.^[121] In der gleichen Veröffentlichung berichteten die Autoren zusätzlich über einen Katalysator mit 5 Ma.-% Nickel und 25 Ma.-% Wolfram auf SBA-15, der die Cellulose zu Ethylenglycol mit einer Ausbeute von 74,4 Ma.-% umwandeln konnte. Allerdings muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass die in diesen Veröffentlichungen publizierten Produkt-Ausbeuten als Masse an gebildetem Produkt im Verhältnis zur Masse an eingesetzter Cellulose definiert wurden. Da diese Art der Berechnung die Sauerstoffbilanz nicht berücksichtigt, führt sie zu einer Überbewertung der Ausbeuten der sauerstoffhaltigen Produkte und einer Unterbewertung der Dehydrierungsprodukte.^[117] Nichtsdestotrotz konnte in dieser Arbeit und auch in weiteren Studien von anderen wissenschaftlichen Gruppen nachgewiesen werden, dass Wolfram (WO₃^{[122], [123]}, W^[121], W₂C^{[119], [124]}, H₂WO₄^{[125], [126]}) in Kombination mit Nickel oder anderen Edelmetallen (z.B. Ir, Pd, Pt, Ru) Cellulose zu kurzkettigen Polyolen, insbesondere zu Ethylenglycol umwandeln kann. Tai et al. postulierten, dass die reale aktive Wolfram-Spezies, die die C-C-Bindungsspaltung mit einer hohen Selektivität katalysiert, die Wolframbronze H_xWO₃ ist.^[125] Diese Spezies werden durch Reduktion von H₂WO₄ im wässrigen Medium gebildet. Es wurde nachgewiesen, dass Wolframbronze die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsspaltung katalysiert. Daraus resultierend entstehen via Retro-Aldol-Kondensationsreaktionen aus Glucose-Molekülen unterschiedliche Aldehyde und Ketone (z.B. Glycolaldehyd, Glycerolaldehyd). Diese katalytische Reaktion verläuft nicht wie zuvor vermutet heterogen, sondern homogen ab. Die gleichzeitige Verwendung eines heterogenen Hydrierkatalysators Ru/AK trug dazu bei, dass diese Intermediate zu Polyolen hydriert werden konnten. Der Reaktionsmechanismus für die Bildung von Ethylenglycol ausgehend von Cellulose wie er von Tai et al. publiziert wurde, ist in Abbildung 14 dargestellt.

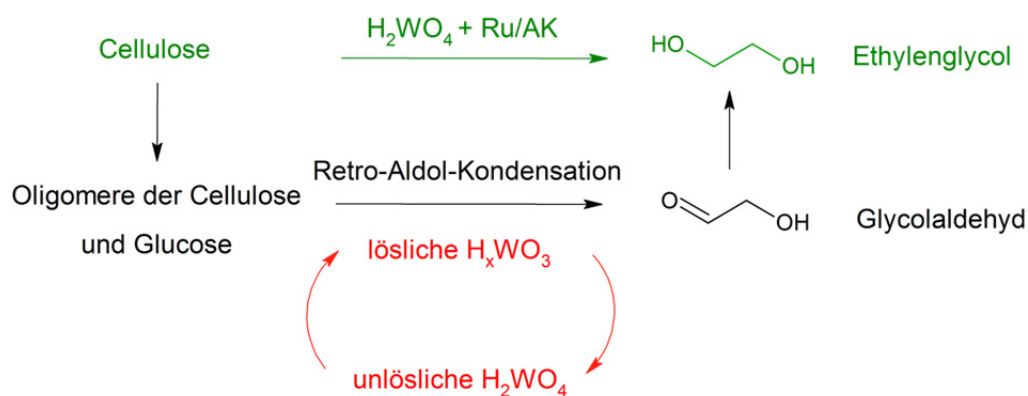


Abbildung 14 Reaktionsmechanismus für die Bildung von Ethylenglycol ausgehend von Cellulose nach Tai et al.^[125] In grün ist die Gesamtreaktion gezeigt. In schwarz ist die Reaktion in die drei Teilschrittreaktionen gegliedert. In rot ist der temperaturkontrollierte Phasentransfer von Wolframsäure (H_2WO_4) und Wolframbronze (H_xWO_3) verdeutlicht.

Nach der Reaktion und dem Abkühlen des Reaktionsmediums auf Raumtemperatur wurde ein blaugefärbtes Pulver beobachtet, das durch den Kontakt mit Luft (Sauerstoff) wieder zu farbloser Wolframsäure oxidiert wurde. Somit wurde die mögliche Wiederverwendung dieses Katalysatorsystems und auch dessen gute Stabilität bewiesen. Eine weitere Studie der selben Gruppe zeigte, dass Raney Ni zusammen mit Wolframsäure oder auch wolframhaltigen Heteropolysäuren (wie $H_2SiW_{12}O_{40}$ und $H_3PW_{12}O_{40}$) Cellulose zu Ethylenglycol mit vergleichbaren Ausbeuten wie das System mit H_2WO_4 + Ru/AK-Katalysator umwandeln konnte.^[126]

Neben den Katalysatorsystemen, die wolframhaltige aktive Zentren in Kombination mit einer Hydrierkomponente beinhalten, wurden auch andere Materialien für die Umsetzung von Cellulose zu kurzkettigen Glycolen eingesetzt. Nickel geträgert auf Zinkoxid (20 Ma.-% Ni/ZnO) erzielte eine Polyol-Ausbeute von 70,4 Ma.-% während der Cellulose-Hydrogenolyse bei 245 °C und 60 bar Wasserstoffdruck (gemessen bei Raumtemperatur).^[127] Nach zwei Stunden Reaktionszeit konnten als Hauptprodukte Propylenglycol (34,4 Ma.-%) und Ethylenglycol (19,1 Ma.-%) detektiert werden. Zusätzlich wurden andere Polyole wie 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol oder 1,2-Hexandiol erhalten. Xiao et al. erzielten ähnliche Ergebnisse bei der Verwendung von CuCr Katalysator mit Calciumhydroxid als Co-Katalysator. Auch hier wurde als Hauptprodukt Propylenglycol mit einer Ausbeute von 36,3 Ma.-% gebildet. Die Ethylenglycol-Ausbeute sank allerdings auf einen niedrigeren Wert von nur 7,6 Ma.-%.^[128]

Die in diesem Kapitel vorgestellten Katalysatorsysteme zeigen, dass die direkte Synthese von wertvollen Chemikalien wie z.B. Zuckeralkoholen oder kurzkettigen Polyolen durch die Umsetzung von Cellulose möglich ist und somit einen sehr interessanten Weg zur Gewinnung dieser Produkte in zukünftigen Bioraffinerien aus NaWaRo darstellen könnte. Weitere Untersuchungen des komplexen Reaktionsnetzwerkes, die Optimierung der bereits existierenden Prozesse sowie die Entwicklung von

neuartigen Katalysatoren spielen eine wichtige Rolle, um dieses Herstellungsverfahren für die großtechnische Anwendung robuster zu gestalten.

2.4. Polyole

Polyole sind mehrwertige Alkohole, die eine breite Anwendung in bereits existierenden Wertschöpfungsketten finden. Heutzutage werden diese Verbindungen industriell aus fossilen Rohstoffen gewonnen. In den folgenden Abschnitten werden für Ethylenglycol, Propylenglycol und Sorbitol das gängige Herstellungsverfahren sowie deren Hauptanwendungen beschrieben.

2.4.1. Ethylenglycol

Ethylenglycol (1,2-Ethandiol) ist eine klare, farblose und geruchsfreie Flüssigkeit mit einem süßlichen Geschmack. Es ist in jedem Verhältniss mit polaren Lösemitteln wie Wasser, Alkoholen oder Aceton mischbar. Da Ethylenglycol den Gefrierpunkt von Wasser erniedrigt, wird fast 50 % der Gesamtproduktion als Frostschutzmittel in der Automobilindustrie sowie für Wärmepumpen oder solarthermische Anlagen als Wärmeträgermedium verwendet.^[129] Durch eine Veresterungs-Reaktion mit Terephthalsäure bildet Ethylenglycol Polyethylenterephthalat (PET), ein wichtiger Polyester, der für die Herstellung von PET-Flaschen, Textilfasern und Folien benutzt wird. Für diese Anwendung wird etwa 40 % der gesamten Menge des produzierten Ethylenglycols eingesetzt. Die hygroskopischen Eigenschaften dieses Moleküls tragen dazu bei, dass Ethylenglycol auch als Befeuchtungsmittel verwendet wird. Aus Abbildung 15 geht hervor, dass Ethylenglycol auch in innovativen Anwendungsbereichen wie z.B. für die Herstellung von Wasserstoff durch Reformation zum Einsatz kommen kann.^[130]

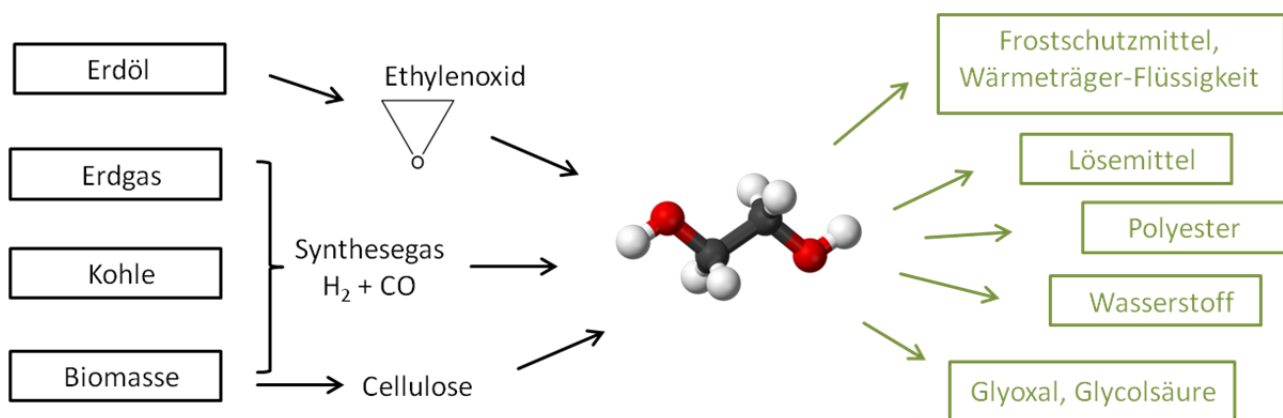


Abbildung 15 Verschiedene Herstellungsmöglichkeiten und Anwendungsbereiche von Ethylenglycol. Geändert nach ^[130].

Im Jahr 2013 betrug die weltweite Produktion an Ethylenglycol ca. 16,5 Millionen Jahrestonnen und eine jährliche Wachstumsrate (CAGR, Compound Annual Growth Rate) von 4,6 % bis 2020 wird prognostiziert.^[131] Das großtechnische Verfahren zur Herstellung ist die Hydrolyse von Ethylenoxid, das aus fossilem Ethylen durch Oxidation gewonnen wird. Ethylenoxid und Wasser (mit ca. 20-fachem molarem Überschuss) werden in einem Reaktor auf eine Temperatur von 200 °C aufgeheizt und reagieren ohne Zusatz eines Katalysators zu Ethylenglycol. Die Selektivität zu Ethylenglycol liegt bei diesem Verfahren bei ca. 90 %. Den Rest (ca. 10 %) bilden unerwünschte Nebenprodukte (Di-, Tri-, Tetra- und Poly(ethylenglycol)), die in darauffolgenden Destillationsschritten abgetrennt werden (siehe Abbildung 16).

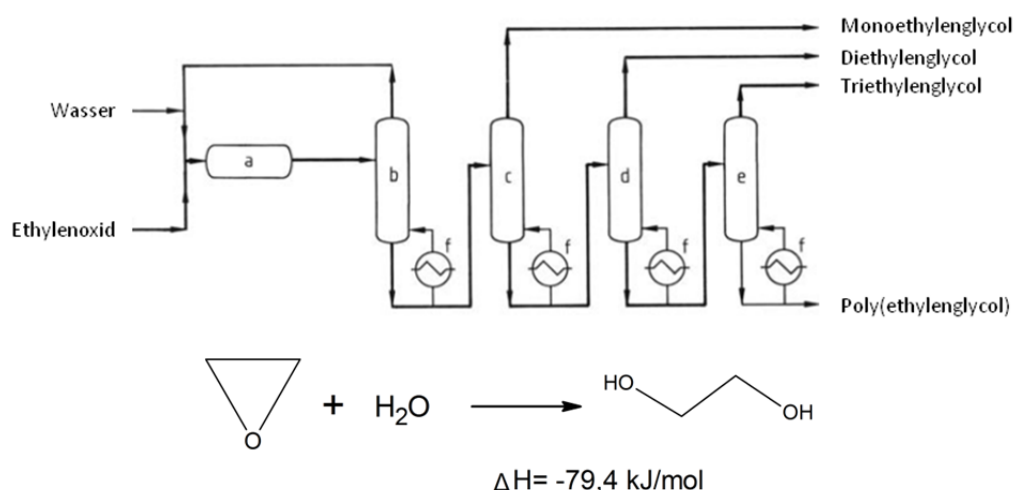


Abbildung 16 Herstellverfahren von Ethylenglycol aus Ethylenoxid. Geändert nach^[129].

Aufgrund des hohen Wasserverbrauchs bei der eigentlichen Reaktion sowie dem energetischen Aufwand für die Auftrennung und Gewinnung des Produkts wurde in den letzten Jahren nach Optimierungspotenzial und Alternativen gesucht. Die Reaktion von Ethylenoxid mit CO_2 unter Bildung von Ethylencarbonat, welches weiter mit Wasserdampf zu Ethylenglycol hydrolysiert wird, wurde von der Fa. Shell im Jahr 2009 patentiert und wird unter dem Name OMEGA-Prozess vermarktet.^[132] Der OMEGA-Prozess ermöglicht Monoethylenglycol mit einer Ausbeute von bis zu 99,5 Ma.-% zu gewinnen. Auch andere Wege wie z.B. die direkte Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid mit Hilfe von Ag-Katalysatorsystemen oder die Synthese aus $CO+H_2$ (Synthesegas) wurden untersucht.

Jedoch darf an dieser Stelle erwähnt werden, dass alle diese Prozesse auf fossilen Rohstoffen (Erdöl→Ethylen, Kohle→Synthesegas) basieren und daher keine langfristige und umweltfreundliche Alternative darstellen. Deswegen hat die Suche nach neuen Verfahren, die auf NaWaRo basieren, eine große Bedeutung.

2.4.2. Propylenglycol

Propylenglycol (1,2-Propandiol) ist eine klare, farblose, geruchsfreie und stark hygroskopische Flüssigkeit mit physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sehr ähnlich zu denen von Ethylenglycol sind. Die Herstellung basiert ebenfalls auf einer Hydrolyse-Reaktion von Propylenoxid. Propylenoxid und Wasser (mit ca. 15-fachem molarem Überschuss) werden in einem Reaktor auf eine Temperatur von 120 °C aufgeheizt und reagieren ohne Zusatz eines Katalysators zu Propylenglycol. Aufgrund der freigesetzten Reaktionswärme kann dabei eine Temperatur von bis zu 190 °C erreicht werden.^[133] Auch in diesem Prozess werden die höheren Glycole wie Di- und Tripropylenglycol gebildet, die auch hier via Destillation abgetrennt werden. Etwa 45 % der Gesamtproduktion wird für die Polymerindustrie zur Herstellung von Polyesterharzen verwendet. Zusätzlich findet diese Verbindung auch in der Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie als Feuchtetragel, Weichmacher, Konservierungsstoff oder Lösemittel breite Anwendung. Anders als Ethylenglycol ist Propylenglycol nicht toxisch, was seinen Einsatz als Schmiermittel für Maschinen im Lebensmittelsektor ermöglicht. Zusätzlich wird auch immer mehr Propylenglycol in Kombination mit Wasser als Frostschutzmittel verwendet.

2.4.3. Sorbitol

Sorbitol ist ein in der Natur vorkommender Zuckeralkohol (Hexitol), der in vielen Früchten wie z.B. Vogelbeeren, Birnen, Pflaumen oder Äpfeln enthalten ist. Bei Raumbedingungen ist Sorbitol ein farbloser Feststoff, der in Wasser, verdünnter Essigsäure, Methanol und unter Erwärmung auch in Ethanol löslich ist.^[76] Industriell wird Sorbitol durch eine Hydrierung von D-Glucose (Dextrose) mit Hilfe von Hydrierkatalysatoren (z.B. Raney-Ni) bei 100-150 °C und Wasserstoffdrücken von 100 bis 150 bar gewonnen. Im Jahr 2020 wird eine jährliche Produktion von ca. 2,34 Millionen Tonnen erwartet.^[134] Sorbitol ist als Lebensmittelzusatzstoff (E420) zugelassen und wird auf breiter Basis in der Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie (z.B. in Zahnpasten) verwendet. Dank seines süßlichen Geschmacks wird Sorbitol als Zuckerersatzstoff verwendet. Bei der Verstoffwechselung im Körper wird kein Insulin gebraucht, sodass Sorbitol auch für Diabetiker zum Süßen von Speisen genutzt werden kann. Als Feuchthaltemittel schützt es Lebensmittel und Kosmetikprodukte vor Austrocknung. Zudem ist Sorbitol eine Zwischenstufe bei der Herstellung von Ascorbinsäure (Vitamin C).

3. Experimenteller Teil

In diesem Teil der Arbeit sollen zunächst die Herstellung der Katalysatoren sowie die verwendeten analytischen Untersuchungsmethoden, die zur Charakterisierung der Katalysatoren und der Zellstoffmaterialien eingesetzt wurden, dargestellt werden. Danach wird die eingesetzte experimentelle Apparatur beschrieben und die Durchführung der Versuche erläutert. Der letzte Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Auswertung der erhobenen Messdaten.

3.1. Katalysatorpräparation

Für die Präparation der Katalysatoren wurden als Trägermaterialien unterschiedliche Aktivkohlen (AK) des Herstellers Cabot Company verwendet. Da es sich um Materialien mit unterschiedlichen Ausgangszuständen (Pulver und Pellets) handelte, wurden die Trägerstoffe zuerst gemörst und anschließend durch eine Absiebung fraktioniert. Für die Herstellung der Katalysatoren wurde standardmäßig die Siebfraction mit einer Partikelgröße zwischen $63\text{ }\mu\text{m}$ und $200\text{ }\mu\text{m}$ benutzt. Die Aktivkomponenten wurden mittels Incipient-Wetness-Imprägnierung (IWI) auf den Katalysatorträger aufgebracht (siehe Abbildung 17). Dies hat den Vorteil, dass die Lösung mit der Precursorverbindung bei der Präparation quasi verlustfrei eingesetzt wird, da lediglich die Poren des Trägermaterials vollständig mit der Precursorklösung gefüllt werden.^[135] Die einzelnen Präparationsschritte werden nachfolgend detailliert angegeben.

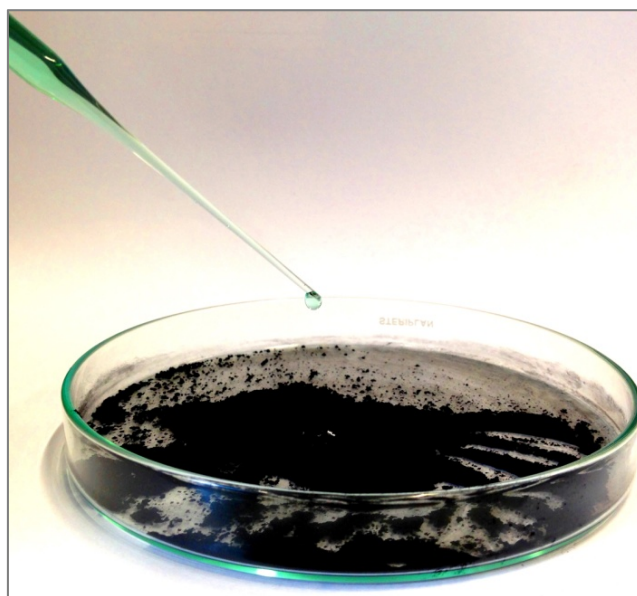


Abbildung 17 Incipient-Wetness-Imprägnierung eines Aktivkohle-Trägers.

Bestimmung des Porenvolumens Für die IWI-Methode muss zunächst das spezifische Porenvolumen des Trägermaterials bestimmt werden. Hierfür wurde eine bestimmte Menge des Trägers in eine Petrischale eingewogen und solange, bei tropfenweiser Zugabe, mit destilliertem Wasser versetzt, bis eine eindeutige Bildung von Oberflächenfeuchtigkeit des Substrats zu erkennen war. Unter Kenntnis der Dichte von Wasser (20 °C: 0,998 g cm⁻³), der Einwaage des Trägers und der eingesetzten Wassermenge, die gravimetrisch ermittelt wurde, konnte das spezifische Porenvolumen des Aktivkohleträgers nach Gleichung (1) berechnet werden. Eine Übersicht der verwendeten Aktivkohleträger zusammen mit deren Charakteristika und den ermittelten spezifischen Porenvolumen ist in Tabelle 1 angegeben.

$$V_{\text{Poren, spez}} = \frac{m_{\text{Wasser}}}{m_{\text{Träger}} \times \rho_{\text{Wasser}}} \quad (1)$$

Tabelle 1 Verwendete Aktivkohleträger und deren Charakteristika sowie die ermittelten spezifischen Porenvolumen.

Aktivkohle	Typ	BET Oberfläche ^a	Dubinin-Raduskevich	Spezifisches Porenvolumen ^c
		m ² /g	Oberfläche ^b m ² /g	mL _{H2O} /g _{AK}
Norit Rox 0.8	Extrudat	1225	1201,5	1,6433
SX Ultra	Pulver	1200	1069,9	1,7328
SX Plus	Pulver	1100	937,0	2,2180
Elorit	Extrudat	700	1011,7	2,3998
MRX	Extrudat	850	1362,2	2,1998

^a Herstellungsdaten.

^b Mittels N₂ Physisorption gemessene Werte.

^c Mittels IWI-Methode ermittelte Werte.

IW-Imprägnierung Abhängig von der gewünschten Beladung (x in Ma.-%) mit der Aktivkomponente musste zuerst die Menge an Precursorverbindung bestimmt (Gleichung (2)) und eingewogen werden. Für die Vorbereitung der Precursorlösung wurde die eingewogenen Precursorverbindung in destilliertem Wasser gelöst, wobei das Volumen an Wasser mit Hilfe des spezifischen Porenvolumens über Gleichung (3) bestimmt wurde. Diese Lösung wurde unter ständigem Rühren des Trägerpulvers mit Hilfe einer Pipette tropfenweise aufgegeben und anschließend ca. 15 h in einem Trockenschrank bei 100 °C getrocknet.

$$m_{\text{Precursor}} = \frac{x}{(100-x)} \times M_{\text{Träger}} \times \frac{M_{\text{Precursor}}}{V_{\text{Aktivkomponente}}} \quad (2)$$

$$V_{\text{Wasser, Kat}} = V_{\text{Poren, spez}} \times m_{\text{Träger}} \quad (3)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nickel- bzw. rutheniumhaltige Wolframkatalysatoren präpariert und getestet. Als Precursorverbindungen wurden für Nickel und Ruthenium die jeweiligen Metallnitratre und für Wolfram Ammoniummetawolframat Hydrat (AMT) verwendet. Die einzelnen Verbindungen sowie alle anderen verwendeten Chemikalien und Gase, die für die Katalysatorpräparation eingesetzt wurden, sind im Anhang in Tabelle A1 aufgelistet.

Erste Behandlung der Katalysatoren im Formierofen Zunächst wurde Wolfram in Form von wässriger AMT-Lösung nach der oben beschriebenen IWI-Methode auf die Aktivkohle aufgebracht und getrocknet. Das getrocknete Substrat wurde dann in einen Quarzglas-Rohrreaktor überführt und in einen temperaturgeregelten Ofen eingebaut. Mit Hilfe eines Durchflussreglers (MFC) wurde Argon (150 mL min^{-1}) durch die Katalysatorschicht geleitet und die Temperatur dabei wie folgend geregelt: Innerhalb der ersten Stunde wurde von 25°C auf 550°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur dann für 300 min gehalten. Der Katalysator wurde nach dieser Prozedur auf Raumtemperatur (25°C) abgekühlt und das Reduzieren mit Wasserstoff anschließend begonnen. Hierfür wurde der Katalysator unter einem Wasserstoffstrom von 274 mL min^{-1} von 25°C auf 535°C innerhalb von 26 min aufgeheizt. Die Temperatur wurde dann in 64 min auf 855°C erhöht und anschließend für 30 min gehalten. Nach dem Abkühlen auf 25°C (unter Wasserstoffstrom) wurde der gewünschte Katalysator „Wolfram auf Aktivkohle“ (W/AK) erhalten.

Zweite Behandlung der Katalysatoren im Formierofen Der W/AK-Katalysator wurde in einem zweiten IWI-Schritt mit einer nickel- oder rutheniumhaltigen wässrigen Lösung versetzt und bei 100°C für 15 Stunden an Luft getrocknet. Abhängig von der Aktivkomponente (Nickel oder Ruthenium) wurden unterschiedliche Reduziermethoden angewendet. Im Falle von mit Nickelnitrat-Hexahydrat imprägnierten Katalysatoren wurden diese unter Wasserstoffstrom (350 mL min^{-1}) innerhalb von einer Stunde auf 440°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 2 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur folgte das Passivieren. Dafür wurde bei einer Temperatur von 20°C innerhalb von 120 Minuten der Argonstrom von 200 mL min^{-1} auf 0 mL min^{-1} vermindert und der Luftstrom von 0 mL min^{-1} auf 130 mL min^{-1} erhöht. Diese Katalysatoren werden im Folgenden als „Nickel mit Wolfram auf Aktivkohle“ Katalysatoren (Ni-W/AK) bezeichnet.

Die rutheniumhaltige Katalysatoren wurden nach der zweiten IW-Imprägnierung mit Ruthenium-nitrosylnitrat und anschließender Lufttrocknung dann unter Wasserstoffstrom auf 350°C innerhalb von 60 Minuten aufgeheizt und für drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurden somit die Katalysatoren „Ruthenium mit Wolfram auf Aktivkohle“ (Ru-W/AK) gewonnen.

3.2. Katalysatorcharakterisierung

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) Temperaturprogrammierte Reduktions-Messungen von Katalysatoren wurden in einer Messapparatur von Thermo Fisher Scientific (*TPDRO 1100*) durchgeführt. Dafür wurden ca. 50-100 mg des Katalysators abgewogen und in einem Quarz-Glas-Rohrreaktor überführt, welcher während der Messung in einem Ofen positioniert wurde. Die Probe wurde zuerst in einem Argonstrom vorbehandelt (30 mL min^{-1} , $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h), um das adsorbierte Wasser zu entfernen. Die eigentliche TPR-Messung wurde mit 5,1 Vol-% Wasserstoff in Argon (30 mL min^{-1}) durchgeführt. Dabei wurde die Anfangstemperatur von $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Aufheizrate von 5 K min^{-1} auf $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Nach einer Haltedauer von 60 Minuten bei $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Probe abgekühlt und die Messung beendet. Während der Versuchsdauer wurde das H_2 -Signal im Abgasstrom der Probe mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) aufgezeichnet. Zusätzlich wurde ein Massenspektrometer (MS) zugeschaltet, womit neben dem WLD-Signal weitere auftretende Fraktionen (CH_3 , CH_4 , H_2O , H_2 , Ar) im Abgasstrom spezifiziert werden konnten. Der Vergleich beider Signale (WLD und MS) ermöglichte ein tiefergehendes Verständnis der Ergebnisse.

CO-Chemisorption Die CO-Chemisorptionsanalyse von Katalysatoren wurde auf demselben Gerät von Thermo Fisher Scientific wie die TPR-Messungen durchgeführt. Bei jeder Messung wurde die Probe zunächst in einem Wasserstoffstrom (30 mL min^{-1} , $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h) reduziert. Dann wurde die Probe mit Hilfe von flüssigem Stickstoff auf $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur zehn CO-Pulse aufgegeben. Das Volumen der einzelnen CO-Pulse betrug $0,473 \text{ ml}$, wobei Wasserstoff als Trägergas eingesetzt wurde (30 mL min^{-1}). Die Messungen wurden nach der Methode von Geyer durchgeführt.^[136] Das CO-Signal konnte mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors aufgezeichnet werden. Die Peaks der ersten CO-Pulse wiesen eine kleinere Fläche auf, da es zu einer Adsorption von CO-Molekülen auf der metallischen Oberfläche des Katalysators kam. Nach der Sättigung der Katalysator-Oberfläche mit Kohlenmonoxid wurden Peaks mit einer konstanten Fläche beobachtet. Anhand der Flächen-Differenz der erhaltenen CO-Pulse konnte die chemisorbierte Menge an CO (n_{CO}) ermittelt und die Dispersität (D_{M}) des Metalls im Katalysator ausgerechnet werden (siehe Gleichung (4)). Die Dispersität stellt das Verhältnis zwischen der Anzahl an Metall-Oberflächenatomen zur Anzahl an gesamten Metall-Atomen im Katalysator dar. Die Berechnung basiert auf der Annahme, dass ein Molekül von CO auf einem Metall-Atom adsorbiert. Zusätzlich konnte mit Hilfe von Gleichung (5) die Metall-Partikelgröße bestimmt werden.

$$D_{\text{M}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{M}}} \quad (4)$$

$$d_M = 6 \frac{V_M}{a_M} D^{-1} \quad (5)$$

Dabei ist d_M die Partikelgröße des Metalls, V_M ist das Volumen eines Metall-Atoms und a_M ist die Oberfläche eines Metall-Atoms.

N₂-Physisorption Um die Poreneigenschaften der Katalysatoren zu untersuchen, wurden N₂-Physisorptions-Messungen mit einem Hochleistungs-Sorptionsautomaten Quantachrome QuadraWin der Firma Quantachrome Instruments durchgeführt. Ca. 200 mg der Probe wurden zur Vorbehandlung auf 200 °C unter Vakuum aufgeheizt und anschließend mittels Stickstoff-Physisorption charakterisiert. Die Adsorptionsisothermen wurden im Hinblick auf die spezifische Oberfläche mittels Dubinin-Raduskevich Methode ausgewertet.

NH₃ temperaturprogrammierte Desorption (NH₃-TPD) Die Anzahl von sauren Zentren auf der Katalysatoroberfläche wurde mittels temperaturprogrammierter Ammoniak-Desorption in einer am Ernst-Berl-Institut (Arbeitskreis Claus) aufgebauten Apparatur ermittelt. Dafür wurde die Katalysatorprobe zuerst unter einem Stickstoffstrom (100 mL min⁻¹) eine Stunde lang bei 300 °C ausgeheizt und anschließend auf 35 °C abgekühlt. Nach einer Beladung mit Ammoniak (2 Vol.-% NH₃ in N₂) für eine Stunde, bei einer konstanten Temperatur von 35 °C, wurde physisorbierter Ammoniak durch einen Spülvorgang mit N₂ (100 mL min⁻¹) von der Oberfläche entfernt. Die eigentliche Desorption erfolgte unter einem Stickstoffstrom (100 mL min⁻¹), wobei die Temperatur mit einer Aufheizrate von 5 K min⁻¹ auf 650 °C erhöht wurde. Von der Katalysatoroberfläche desorbierter Ammoniak wurde mittels IR-Spektrometrie (IGC Analyzer, Thermo Fischer Scientific) detektiert.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Die TEM-Aufnahmen von nickelhaltigen Katalysatoren wurden von der Firma CRI Catalyst Leuna GmbH angefertigt, wohingegen die TEM-Messungen der rutheniumhaltigen Katalysatoren am Institut für Angewandte Geowissenschaften der TU Darmstadt durchgeführt wurden. Hierfür wurde ein *JEM 2100F* der Firma JOEL mit Schottky FEG (Field Emission Gun) und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Auflösung von 1-2 Å genutzt. Die Pulverprobe wurde dabei zur Vorbehandlung in Ethanol im Ultraschallbad dispergiert und ein Tropfen dieser Lösung auf ein Kohlenstoffsubstrat (Holey-Grid) aufgebracht. Um eine Aufladung der Probe unter dem Elektronenstrahl zu vermeiden, wurde die Probe zusätzlich mit Kohlenstoff bedampft.

Röntgendiffraktometrie (XRD) Die XRD-Messungen wurden von der Firma CRI Catalyst Leuna GmbH an einem *X'PERT MPD PRO-Röntgendiffraktometer* der Firma PANalytic mit Cu K α 1-Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) durchgeführt. Außerdem wurden weitere XRD-Messungen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Albert (Anorganische Chemie, TU Darmstadt) mit Hilfe eines StadiP-Röntgendiffraktometer der Firma STOE & Cie. GmbH mit Cu K α 1-Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) und einem Ge[111]-Monochromator angefertigt.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) Die ICP-OES-Analysen von Katalysatoren wurden am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. der Universität Rostock durchgeführt. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Katalysatoren wurde ein Varian 715-ES ICP-Emissionsspektrometer eingesetzt. Von der Probe wurden ca. 20 mg mit 8 mL Königswasser und 2 mL Flusssäure versetzt. Der Aufschluss erfolgte in einem mikrowellenunterstützten Probenvorbereitungssystem „MULTIWAVE Pro“ der Firma Anton Paar bei $\sim 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und max. 50 bar Druck. Die aufgeschlossene Lösung wurde auf 100 mL aufgefüllt und mittels ICP-OES vermessen. Die Messdatenauswertung erfolgte über die Varian 715-ES Software „ICP Expert II“. Neben den pulverförmigen Katalysatoren wurden zusätzlich die Produktlösungen mittels ICP-OES analysiert. Dazu wurden die Proben 1:10 verdünnt und durch die Zugabe von 2 mL HNO₃ auf 25 mL stabilisiert.

3.3. Charakterisierung von Cellulose und anderen zellstoffhaltigen Rohstoffen

In dieser Arbeit wurde die Hydrogenolyse mit heterogenen Katalysatoren von Cellulose, zellstoffhaltiger Materialien und in Natur direkt vorkommender Biomassearten untersucht. Eine Übersicht über die verwendeten Stoffe sowie Angaben über die Vorbehandlungsprozesse sind in der Tabelle 2 zu finden. Sowohl die Zellstoffe als auch die Biomasse mussten zunächst vorbehandelt werden, bevor sie für die Hydrogenolyse-Reaktion eingesetzt werden konnten. Das Ziel war es, die Materialien so zu zerkleinern, dass sie in pulverförmigem Zustand vorlagen. Hierzu kam neben einer einfachen Schere, eine Schlagmessermühle (SMM), eine weitere Mühle mit einem Edelstahl-Kegelmahlwerk (KMM) sowie eine Planeten-Kugelmühle (PKM) vom Typ PM100 der Firma Retsch zum Einsatz. Die benutzten Gerätschaften sind in der Abbildung 18 zu sehen. Nach dem mechanischen Zerkleinern (Mahlen) der Biomasse-Proben fand eine Siebfraktionierung statt, wobei die Fraktion mit einer Korngröße im Bereich von 0,2 bis 0,4 mm für die Hydrogenolyse benutzt wurde. Bei den Cellulose- sowie den Zellstoff-Proben war die Siebfraktionierung aufgrund der sehr kleinen Korngrößen händisch nicht möglich. Um dennoch Informationen über die Korngrößenverteilung zu gewinnen, wurde für die jeweiligen Proben eine automatisierte Messung an einem *Analysette Particel Sizer* durchgeführt. Technische Details zu dieser Methode finden sich in weiterem Verlauf des Kapitels.

Tabelle 2 Verwendete zellstoffhaltige Materialien für die Hydrogenolyse-Reaktionen.

Material	Hersteller bzw. Herkunft	Vorbehandlungsprozedur	Fraktionierung Partikelgröße mm
Mikrokristalline Cellulose	Merck	-	$d_{80} < 0,155$
Ungebleichter Kiefernzellstoff ^a	PMV	Schere, SMM (5 min), PKM (10 min, 650 rpm)	$d_{80} < 0,063$
Gebleichter Kiefernzellstoff ^a	PMV	Schere, SMM (5 min), PKM (10 min, 650 rpm)	$d_{80} < 0,216$
Birkenzellstoff ^a	PMV	Schere, SMM (5 min), PKM (10 min, 650 rpm)	$d_{80} < 0,124$
Eukalyptuszellstoff ^a	PMV	Schere, SMM (5 min), PKM (10 min, 650 rpm)	$d_{80} < 0,063$
Gerstenstroh	Lüchow	Schere, SMM (5 min), KMM (10 min)	0,2-0,4
Bambusblätter (<i>Fargesia nitida</i>)	Laborzucht	Schere, SMM (5 min), KMM (10 min)	0,2-0,4
Hanfspäne (Hemparade)	Hempflax	Schere, SMM (5 min), KMM (10 min)	0,2-0,4

^a Der Zellstoff wurde aus dem Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) der TU Darmstadt erhalten.

SMM=Schlagmessermühle, KMM=Kegelmahlwerk-Mühle, PKM=Planeten-Kugelmühle.



Abbildung 18 Verwendete Geräte zum Zerkleinern der zellstoffhaltigen Proben. Von links nach rechts: Schere und Behälter der Schlagmessermühle, Schlagmessermühle und Mühle mit einem Edelstahl-Kegelmahlwerk, Planeten-Kugelmühle.

Bei der Verwendung von natürlichen Materialien wie Stroh, Bambusblättern oder Hanfspänen für die Hydrogenolyse-Reaktion ist es für die Auswertung der Versuche besonders wichtig, die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien zu kennen. Aus diesem Grund wurde es für diese Stoffe notwendig, den Lignin-, Hemicellulose- und Cellulose-Gehalt sowie den Anteil an Asche und Extraktstoffen zu bestimmen. Die für die stoffliche Charakterisierung der Biomasse-Proben verwendeten Methoden und Prozesse werden im Folgenden näher erläutert.

Elementaranalyse Die Bestimmung der Elementarzusammensetzung wurde im Fachbereich Organische Chemie der TU Darmstadt an einem *VarioEL III CHN-Analysator* der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Dazu wurde eine Einwaage von 1-2 mg der zu analysierenden Probe auf einer Mikrowaage (Genauigkeit: 10^{-6} g) in einem Zinnschiffchen vorgenommen und

anschließend verschlossen. Danach wurde die Probe unter reinem Sauerstoff bei 1000 bis 1600 °C verbrannt und die Abgase mit Hilfe eines Helium-Stroms über ein Rohr mit bis zu 98 % Kupfer-Füllung und Silberwolle geleitet. Während die Stickoxide zu molekularem Stickstoff reduziert werden, wird der überschüssige Sauerstoff während der Durchleitung durch die mit Kupfer gefülltem Rohr in Form von Kupferoxid gebunden. Demzufolge kann der Sauerstoffgehalt mit dieser Apparatur nicht bestimmt werden und wurde aus der Differenz zu 100 % berechnet. Die Gase (N₂, CO₂ und H₂O) wurden gaschromatographisch separiert und nacheinander einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zugeführt und letztlich quantifiziert.

Trockenwägung Der Wassergehalt der verwendeten mikrokristallinen Cellulose wurde im Fachbereich Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt an einem *MA 45* der Firma Sartorius bestimmt. Dazu wurden die Cellulose-Proben auf einer temperierten Waage beginnend bei Raumtemperatur auf 105 °C (10 K/min) erhitzt, die Messung wurde nach einer ein-minütigen Gewichtskonstanz beendet.

Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) Die DRIFT-Spektroskopie wurde sowohl zur Untersuchung von mikrokristalliner Cellulose als auch für die Analyse von Biokohle, die durch eine hydrothermale Umsetzung entstanden war, verwendet. Die Messungen wurden an einem *Equinox 55* Spektrometer der Firma Bruker mit einem *Harrick DPR XX* Zubehörsatz (Spiegelsystem mit einer Anordnung nach Praying-Mantis) durchgeführt. Der Aufbau der Messzelle wurde nach einem Patent von Drochner et al.^{[137], [138]} nachgebaut. Dabei verfügt diese Apparatur über einen drehbaren und beheizbaren Probenhalter, auf welchem zwei Vertiefungen für die Proben integriert sind. In die eine Vertiefung kann die Referenzsubstanz (KBr) und in die andere die Probensubstanz gefüllt werden, wobei zu beachten ist, dass die Oberflächen der Substanzen mit einem Spatel homogen und glatt gestrichen werden. Der Probenhalter wurde durch eine Reaktionszelle verschlossen und die Zelle dann zunächst bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült. Die DRIFT-Spektren wurden in einem Wellenlängenbereich von 5000 bis 500 cm⁻¹ (Auflösung 4 cm⁻¹) ebenfalls bei Raumtemperatur aufgenommen. Vor jeder Messung wurde ein Referenzspektrum der KBr-Probe aufgenommen, welches anschließend von dem Spektrum der „realen“ Probe automatisch über die spektrometereigene OPUS-Software von Bruker subtrahiert werden konnte. Die erhaltenen DRIFT-Spektren wurden anhand von Literaturdaten verglichen und ausgewertet.

Korngrößen-Bestimmung Die Cellulose- und Zellstoff-Proben wurden im Fachbereich Material- und Geowissenschaften der TU Darmstadt an einem *Laser Particle Sizer Analysette 22 COMPACT* der Firma Fritsch mit einem Messbereich von 0,3 bis 300 µm analysiert, um die Korngrößenverteilung der Proben

zu bestimmen. Hierfür wurde die zu messende Pulverprobe in einer Ethanol-Lösung dispergiert und zur Messung des Gemisches in die Apparatur übertragen.

Bestimmung des Ligningehaltes Für die Bestimmung des Ligningehaltes wurde die Analysenmethode nach Halse verwendet.^[139] Etwa 1 g der luftgetrockneten Probe wurde in einen 250 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff eingewogen und mit 50 mL rauchender Salzsäure versetzt. Nach 15 min wurden zusätzlich noch 5 mL konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und der Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen. Die Probe wurde innerhalb der ersten Stunden mehrmals kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tag wurde das Gemisch mit destilliertem Wasser in ein Becherglas überführt, auf ein Volumen von 500 mL verdünnt und anschließend für 10 min zum Sieden gebracht. Das dabei flockig ausfallende Lignin wurde durch einen vorher ausgewogenen Filter, dessen Trockengehalt an einem gleichartigen Filter ermittelt wurde, von der Lösung separiert. Der Filtrerrückstand wurde anschließend mit heißem Wasser gewaschen und bei $105 \pm 2^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bestimmung des Cellulose- und Hemicellulosegehaltes Die Filtrier-Lösung und das Waschwasser, die bei der oben beschriebenen Prozedur zur Ligninbestimmung entstanden sind, konnten für die Ermittlung des Cellulose- und Hemicelluloseanteiles in den Biomasseproben genutzt werden. Hierzu wurden das Filtrat und die Waschlösung gemischt und exakt verwogen. Etwa 50 mL dieses Gemisches wurde in ein Becherglas überführt und durch Zugabe von zwei Spatelspitzen Natriumcarbonat neutralisiert. Danach wurde 1 mL der erhaltenen Lösung in ein GC-Vial überführt und mittels HPLC analysiert. Dabei wurde anhand der Menge an C6-Komponenten (Cellobiose und Glucose) der Cellulose-Gehalt und anhand der Menge an C5-Komponenten (Xylose und Arabinose) der Hemicellulose-Gehalt bestimmt.

Bestimmung des Aschegehaltes Etwa 1 g der feingemahlenen Zellstoffprobe wurde in einen zuvor ausgewogenen Porzellantiegel eingewogen. Anschließend wurde die Probe im Muffelofen bei $575 \pm 25^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz verascht. Nach der Veraschung wurde die Probe unter Feuchtigkeitsausschluss im Exsikkator abgekühlt und die Menge der Asche durch Auswiegen bestimmt.

Bestimmung des Extraktstoffgehalts Die Bestimmung acetonlöslicher Bestandteile wurde nach DIN EN ISO 14453 durchgeführt. Dazu wurden etwa 2,5 g luftgetrocknete Probe in eine 20 mL Cellulose-Extraktionshülse eingewogen und in eine Soxhlet-Apparatur eingesetzt. In den Extraktionskolben wurden Siedesteine und 100 mL Aceton eingegeben und anschließend der Kühler auf die Apparatur aufgesetzt. Zur Extraktion wurde das Lösemittel in einem Ölbad mit Heizrührer bis zum Sieden erhitzt, dazu wurde die Temperatur des Ölbad auf 85°C eingestellt. Nach 4 Stunden wurde zum Beenden der

Extraktion des Lösemittel in der Soxhlet-Apparat durch Entfernen des Kühlers auf etwa 30 mL eingedampft und anschließend in eine Wägeschale überführt. Der Kolben wurde dreimal mit 5 mL Aceton nachgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls in die Wägeschale überführt. Nach dem Abdampfen des Acetons im Abzug wurde die Wägeschale mit dem Extraktionsrückstand im Trockenschrank bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, danach abkühlen gelassen und ihr Gewicht durch Wägung bestimmt. Zur Überprüfung der Methode wurde ein Blindversuch an einer leeren Extraktionshülse nach selbigem Schema wiederholt. Der Gehalt an acetonlöslichen Extraktstoffen wird unter Berücksichtigung des Blindprobenrückstands berechnet.

3.4. Cellulose-Umsetzung im Batch-Reaktor

Versuchsaufbau Die Hydrogenolyse von Cellulose bzw. unterschiedlichen Cellulose-basierten Stoffen erfolgte in einem diskontinuierlichen Rührkessel mit einem Reaktorvolumen von 300 mL der Firma Parr Instruments. Die Darstellung der der verwendeten Batch-Apparatur ist in Abbildung 19 zu sehen und das Fließbildschema dieser Anlage ist in Abbildung 20 gezeigt.

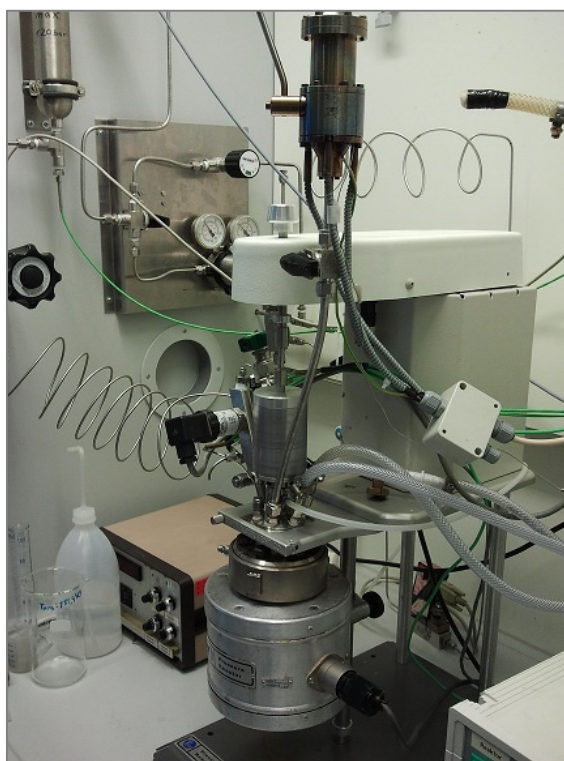


Abbildung 19 Darstellung der verwendeten Batch-Apparatur.

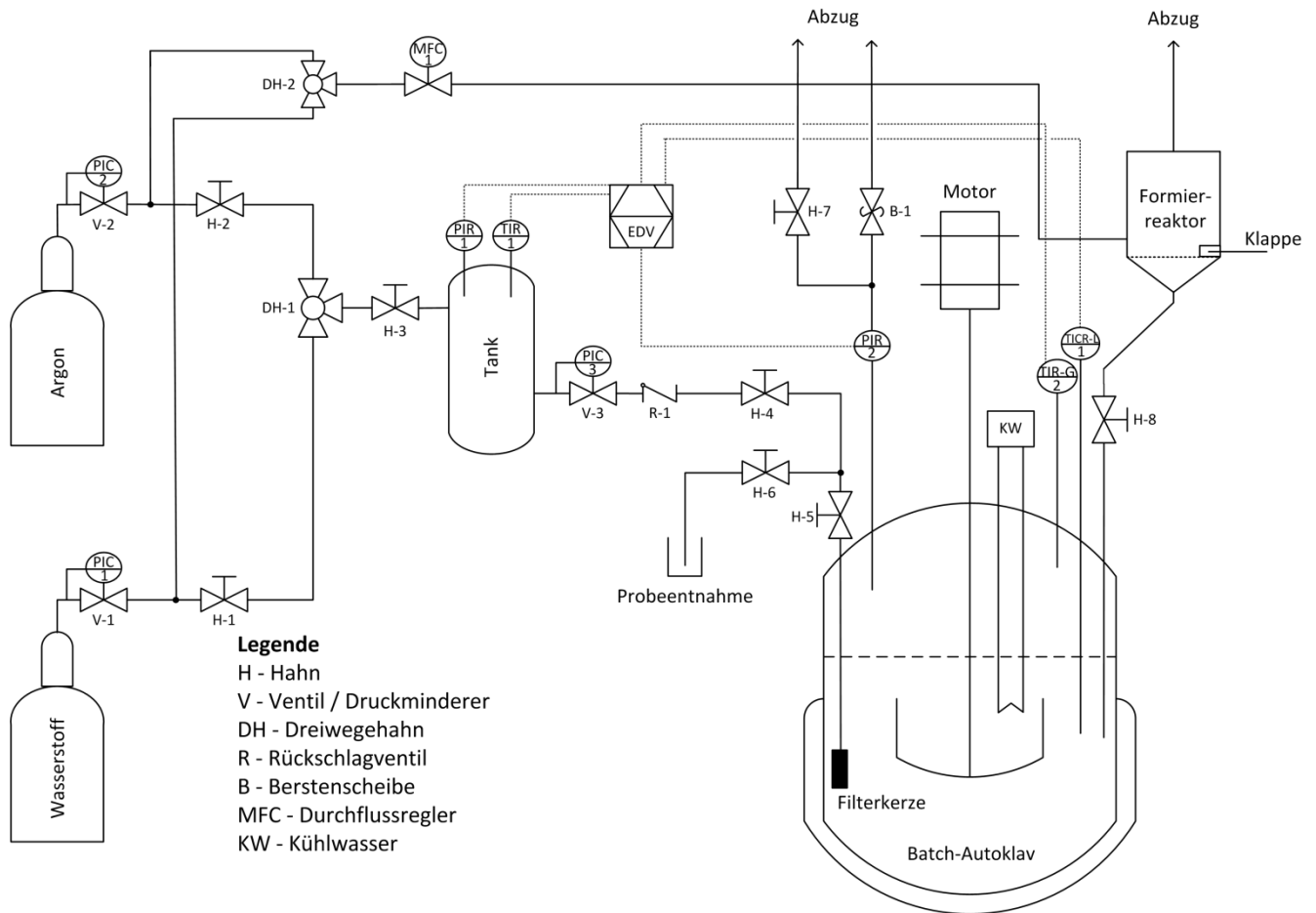


Abbildung 20 Das Fließbild des Experimentalaufbaus.

Die Anlage kann in die drei folgenden Bereiche unterteilt werden: Gasversorgung, Batch-Reaktor und Formierreaktor. Für die Konditionierung zur Vorbereitung der eigentlichen Reaktion werden die beiden Gase Argon und Wasserstoff benötigt, die über die Druckminderer V-1 und V-2 für die Anlage bereitgestellt werden. Beide Gase werden in den Reaktor über einen Edelstahlzwischen tank befördert, dessen Betriebsdruck bei unter 120 bar liegt. Während der Reaktion dient der Tank als Vorratsbehälter für Wasserstoff, aus dem nachdosiert wird, um ein konstantes Angebot an Wasserstoff für die Reaktion zu gewährleisten und den Wasserstoff-Verbrauch messen zu können. Temperatur und Druck im Tank können über die entsprechenden Sensoren (TIR-1 und PIR-1) kontrolliert und aufgezeichnet werden. Der Druck im Reaktor wird mit Hilfe eines Druckminderers (V-3) eingestellt, der hinter dem Tank eingebaut ist. Das Befüllen des Reaktors mit Argon bzw. Wasserstoff erfolgte über die Hähne H-4 und H-5. Die Temperatur der Flüssigphase konnte mit Hilfe eines Thermoelementes (TICR-L1) und eines Heizmantels mit Hilfe einer Leistungselektronik geregelt werden. Zudem wurde ein weiteres Thermoelement TIR-G2 in den Reaktor eingebaut, um die Temperatur der Gasphase nachverfolgen zu können. Eine Kühlschleife (KW) wurde benötigt, um das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Reaktion abzukühlen. Des Weiteren verfügte der Reaktor über einen Drucksensor (PIR-2). Die

homogene Durchmischung der Flüssigphase während der Reaktion wurde mit einem elektrischen Rührer gewährleistet. Die Probeentnahme der Flüssigphase erfolgte, wenn Hahn H-4 geschlossen und Hahn H-5 offen war, über das Öffnen von Hahn H-6. Die Probe wurde dann durch eine Filterkerze im Inneren des Reaktors vom Katalysator getrennt und in eine Spritze überführt. Zusätzlich wurde sie durch einen Spritzenfilter (PTFE, Porendurchmesser = 0,45 μm) filtriert, um sicher zu stellen, dass die Probe keine Partikeln beinhaltet. Um den Reaktor nach der Reaktion zu entspannen, musste der Hahn H-7 geöffnet werden. Aus Sicherheitsgründen wurden in der Anlage ein Rückschlagventil R-1 und ein Überdruckventil Ü-1 verbaut. Das Rückschlagventil wurde zwischen dem Hahn H-4 und dem Druckminderer V-3 platziert, um den Druckminderer bei einem Überdruck seitens des Reaktors vor dem Rückstrom des Reaktionsgemisches zu schützen. Im Falle eines unerwünschten Druckanstiegs im Reaktor öffnet sich das Überdruckventil und leitet den Reaktorinhalt in den Abzug.

Die nickelhaltigen Katalysatoren wurden vor der Reaktion in-situ reduziert, was in einem Formierreaktor geschah. Dieser wurde mit dem Batch-Autoklaven über Hahn H-8 verbunden. Die Gase wurden durch Zuleitungen von der Hauptgasversorgung über einen Dreiwegehahn DH-2 und einen Durchflussregler (MFC-1) zu dem Klappenreaktor geleitet, dessen Temperatur über 3 Heizpatronen und einen entsprechenden Regler eingestellt werden kann. Nach erfolgter Reduktion wurde der Katalysator durch betätigen der Klappe, ohne mit Sauerstoff in Kontakt zu kommen, in den Reaktor überführt.

Versuchsdurchführung Wasser (100 g), Katalysator (0,5 g) sowie Cellulose (5 g) bzw. andere biogene Ausgangsstoffe wurden im Rührautoklaven vorgelegt und dieser anschließend verschlossen. Der Reaktor wurde dreimal mit 20 bar Argon und dreimal mit 20 bar Wasserstoff unter Rühren der Flüssigphase bei 300 rpm gespült, anschließend mit 20 bar Wasserstoff beaufschlagt und die Temperaturrampe entsprechend gestartet. Dabei wurde eine Rührdrehzahl von 1000 rpm eingestellt und während der ganzen Reaktionszeit bei diesem Sollwert konstant gehalten. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die erste „Nullstunden“-Probe (0 h) entnommen, der Druck im Reaktor wurde mit Hilfe des Druckminderers V3 auf den Reaktionsdruck eingestellt und dieser Zeitpunkt wurde als Start der Reaktion ($t=0$ h) angesehen. Gleichzeitig wurde der Dreiwegehahn DH1 verschlossen, um den Tank von der Hauptgasversorgung zu trennen. Nach dem Reaktionsstart wurden nach jeder vollen Stunde flüssige Proben (1 h, 2 h, 3 h) entnommen, wobei bei sämtlichen Proben ein Vorlauf von etwa 0,5 mL zuvor abgelassen wurde. Nach drei Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 20 °C abgekühlt und die Gasphase für die Analyse der Gasphasenprodukte in einem PLASTIGAS®-Beutel der Firma Linde aufgefangen. Danach wurde der Reaktor geöffnet und zwei Ausbauproben (AB) entnommen, wobei eine (STD) mit einem externen Standard (1,5-Pentandiol) versetzt wurde. Da der Umsatz von Cellulose bzw. anderen Biomassearten nur gravimetrisch bestimmt

werden konnte, wurden die restlichen Feststoffanteile bestehend aus nichtumgesetzter Cellulose und Katalysator von der Produktlösung durch Filtrieren abgetrennt. Das Filterpapier wurde über Nacht in einem Trockenschrank bei ca. 105 °C getrocknet und anschließend gewogen. In Abbildung 21 sind der Temperatur- und Druckverlauf sowie die einzelnen Abschnitte der Reaktion (Aufheizen, Start der Reaktion, eigentliche Reaktion, Ende der Reaktion und Abkühlen) und die entsprechenden Entnahmezeitpunkte der Flüssigphasenproben über den Verlauf der Reaktionszeit zu finden. Bei der Druckmessung aller Versuche handelte sich um Relativdrücke.

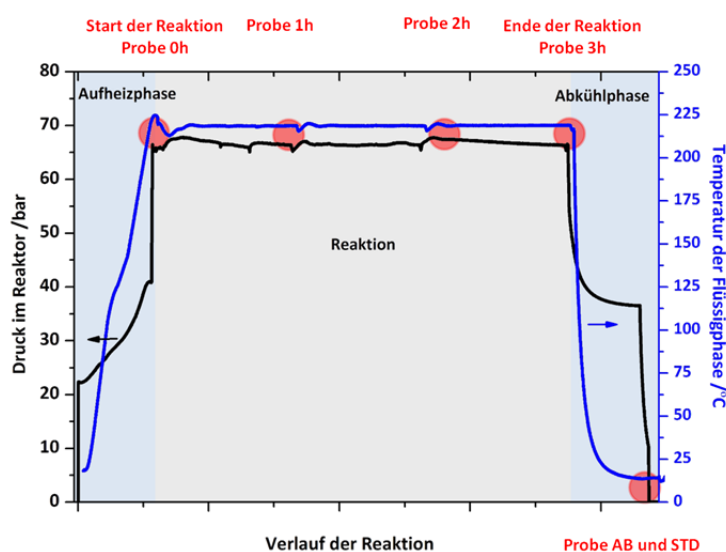


Abbildung 21 Temperatur der Flüssigphase und Reaktionsdruck über den zeitlichen Verlauf der Hydrogenolyse-Reaktion von Cellulose und den jeweiligen Versuchsabschnitten (Aufheizphase, Start der Reaktion, eigentliche Reaktion, Ende der Reaktion und Abkühlen) sowie die Entnahme-Zeitpunkte der flüssigen Proben.

Im Falle von nickelhaltigen Katalysatoren war es notwendig, diese vorher im Formierreaktor in-situ zu reduzieren. Demzufolge mussten diese Versuche anders als oben beschrieben durchgeführt werden. Beim Einsatz der Nickelkatalysatoren werden 5 g Cellulose in 20 g Wasser in dem Autoklaven vorgelegt, das Reaktorinnere mit 20 bar Argon gespült und durch Öffnen von H-6 und H-7 auf den Umgebungsdruck wieder entspannt. Der Katalysator (0,5 g) wurde in den Formierreaktor gegeben und nach dem Verschließen mit einer Heizrampe von 10 K/min auf 480 °C unter H₂-Strom (MFC-1, 12 L/h) aufgeheizt. Nach 30 min bei 480 °C wurde die Reduktionprozedur mit einem Abkühlvorgang (50 K/min) abgeschlossen. Bevor der Katalysator in den Reaktor überführt werden konnte, musste der Formierreaktor mit Argon gespült werden. Dazu wurde der Dreiwegehahn DH-2 von Wasserstoff auf Argon umgestellt und 5 Minuten über den MFC-1 gespült. Nach Abstellen des Argonstroms konnte der Hahn H-8 und der Hebel am Formierreaktor in die Offen-Position gebracht werden, wodurch der Katalysator in den Reaktor hineinfallen gelassen wurde. Eventuelle Katalysatorreste im Formierreaktor

bzw. in der Leitung wurden mit 80 g Wasser aus einer Spritze in den Reaktor eingespült. Die Hähne H-6, H-7 und H-8 konnten nun verschlossen werden und die übliche Vorgehensweise, wie zuvor bereits beschrieben, mit dem Spülen des Autoklaven begonnen werden.

3.5. Analyse der entstandenen Produkte

Während der Umsetzung von Cellulose bzw. anderen Cellulose-basierten Rohstoffen sind zahlreiche Reaktionsprodukte entstanden, die sowohl in der Flüssig- und der Gasphase als auch als Feststoff vorlagen. Demzufolge war es notwendig, zahlreiche Analysemethoden anzuwenden, um ein ganzheitliches Bild vom Spektrum der Reaktionsprodukte zu erhalten. Die Wunschprodukte (Polyole) wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,2-Butandiol, Erythritol und Sorbitol befanden sich nahezu vollständig in der Flüssigphase. Aus diesem Grund und der Tatsache, dass sich auch viele der anderen Nebenprodukte in der Flüssigkeit finden ließen, wurde die Hauptaufmerksamkeit auf die Analyse der Flüssigphase gelenkt. Abbildung 22 gibt einen Überblick über die benutzten Analysemethoden, die in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben werden.

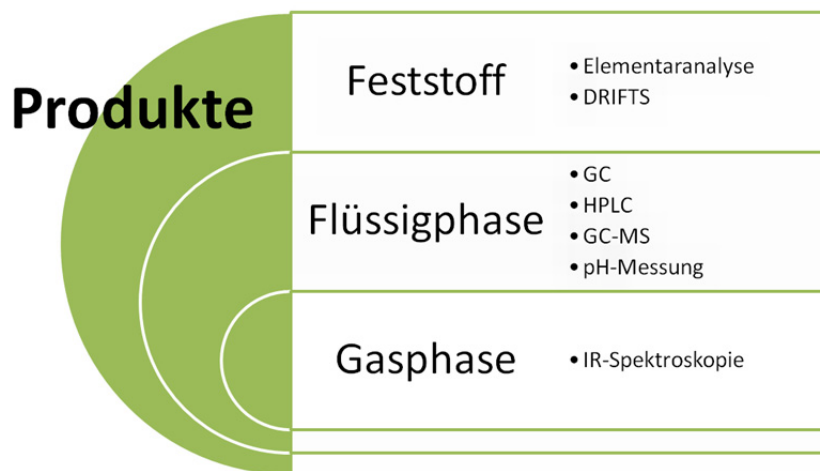


Abbildung 22 Übersicht über die verwendeten analytischen Methoden für die Produktuntersuchung.

3.5.1. Flüssigphasen-Analyse

Gaschromatographie (GC) Da das Produktgemisch aus vielen leichtsiedenden Substanzen bestand, eignete sich die GC-Analyse für die Ermittlung der Konzentrationen dieser entstandenen Substanzen. Dazu wurde ein Gaschromatograph vom Typ GC 2010 Plus der Firma Shimadzu mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Es wurde eine Kapillarsäule mit Polyethylenglycol-Polarphase (Optima WaxPlus der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, bzw. StabilWax der Firma

Restek Corporation) benutzt, da diese passend für die Analyse von Alkoholen und Glycolen in wässrigen Medien ist. Die Details der verwendeten GC-Methode können im Anhang in Tabelle A2 gefunden werden. Die ermittelten Retentionszeiten und die Kalibrierfaktoren der Substanzen befinden sich im Anhang in Tabelle A5. Ein Beispielchromatogramm der Auftrennung über GC befindet sich im Anhang in Abbildung A1.

Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) Um die Existenz der Substanzen in der Produktlösung nachzuweisen, wurden GC-MS Messungen an einem GC-MS vom Typ GCMS-QP2010 SE der Firma Shimadzu durchgeführt. Die Messungen dienten lediglich zur qualitativen Analyse und wurden mit den GC-Chromatogrammen verglichen. Die Details der verwendeten GC-MS-Methode können im Anhang in Tabelle A4 gefunden werden.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) Die nicht flüchtigen Substanzen der Flüssigphase, die während der Reaktion entstanden waren, wurden mittels HPLC identifiziert und quantifiziert. Dabei handelte es sich vor allem um langkettige Zuckermoleküle (Cellobiose, Glucose, Fructose) und langkettige Polyole (Zuckeralkohole z.B. Sorbitol, Mannitol, Erythritol), die hohe Siedepunkte und geringe Dampfdrücke aufweisen, wodurch eine Detektion im Gaschromatographen nicht möglich war. Es wurde eine HPLC vom Typ 1260 Infinity der Firma Agilent Technologies mit einem Refraktometerdetektor (RID) verwendet. Die Details der angewandten HPLC-Methode können im Anhang in Tabelle A3 gefunden werden. Die Retentionszeiten sowie die Kalibrierfaktoren der kalibrierten Stoffe sind im Anhang in Tabelle A6 aufgelistet. Ein Beispielchromatogramm der Auftrennung über HPLC befindet sich im Anhang in Abbildung A2.

Einen Überblick über die Flüssigphasensubstanzen und die dazu gehörige Analysenmethode (GC bzw. HPLC) sowie die Einordnung der Stoffe zu den jeweiligen Stoff-Gruppen ist der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3 Überblick über die Flüssigphasensubstanzen und die dazu gehörige Analysenmethode (GC bzw. HPLC) sowie die Produkt-Gruppen-Einordnung.

Produkt	Gruppe	Analysen- methode	Produkt	Gruppe	Analysen- methode
Aceton	Keton	GC	1,5-Pentandiol	Polyol, Standard	GC
Methanol	Alkohol	GC	Glycerol	Polyol	GC
Ethanol	Alkohol	GC	Lävulinsäure	Säure	GC
1-Butanol	Alkohol	GC	5-Hydroxymethylfurfural	Furan	GC
3-Hydroxy-2-Butanon	Keton	GC	1,2,6-Hexantriol	Polyol	GC
1-Hydroxy-2-Propanon	Keton	GC	Cellobiose	Zucker	HPLC
1-Hydroxy-2-Butanon	Keton	GC	Glucose	Zucker	HPLC
Essigsäure	Säure	GC	Mannose	Zucker	HPLC
Furfural	Furan	GC	Fructose	Zucker	HPLC
2,5-Hexandion	Keton	GC	Mannitol	Polyol	HPLC
Propylenglycol	Polyol	GC	Sorbitol	Polyol	HPLC
3-Hydroxytetrahydrofuran	Furan	GC	Xylitol	Polyol	HPLC
Ethylenglycol	Polyol	GC	Erythritol	Polyol	HPLC
1,2-Butandiol	Polyol	GC	Milchsäure	Säure	HPLC
1,2-Hexandiol	Polyol	GC	Xylose	Zucker	HPLC

3.5.2. Gasphasen-Analyse

Um die gasförmigen Verbindungen in die stoffliche Auswertung mit einbeziehen zu können, musste die Gasphase analysiert werden. Dazu wurde die Gasphase nach der Reaktion in einem PLASTIGAS®-Beutel der Firma Linde aufgefangen und mit Hilfe eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) vom Typ Nicolet Antaris IGS der Firma Thermo Electron Corporation analysiert. Es konnten damit folgende Substanzen detektiert und quantifiziert werden: Methan, Ethan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser.

3.5.3. Feststoffphasen-Analyse

Die Feststoffanalyse wurde nur für ausgewählte Experimente durchgeführt, da die Bildung unerwünschter fester Verbindungen selten und dann meist nur in sehr geringeren Mengen auftrat. Zudem war eine saubere Trennung der festen Produkte von den Resten der eingesetzten Cellulose und vom Katalysator schwer realisierbar. Eine deutliche Feststoffbildung wurde vor allem im Falle der Reaktionen ohne Katalysatorzusatz, der sog. hydrothermalen Karbonisierung (HTC) beobachtet. Die dabei entstandene Biokohle wurde mittels DRIFTS-Analyse und der zuvor beschriebenen Elementaranalyse charakterisiert. Die Details zu diesen Methoden wurden bereits in Kapitel 3.3 erläutert.

3.6. Auswertung

Umsatzbestimmung Der Umsatz von Cellulose bzw. anderer eingesetzter Rohstoffe wurde gravimetrisch bestimmt. Dafür wurde die Lösung nach der Reaktion filtriert und die Masse der umgesetzten Cellulose aus der Differenz der Masse der eingesetzten Cellulose $m_{\text{Cellulose, Start}}$, des Katalysators $m_{\text{Katalysator}}$ und des leeren Filters $m_{\text{Filter, leer}}$ zur Masse des getrockneten Filterpapiers inklusive aller restlichen Feststoffe $m_{\text{Filter, trocken}}$, welches nach der Filtrierprozedur über Nacht im Trockenschrank getrocknet und anschließend gewogen wurde, berechnet.

$$m_{\text{Cellulose, umgesetzt}} = (m_{\text{Cellulose, Start}} + m_{\text{Katalysator}} + m_{\text{Filter, leer}}) - m_{\text{Filter, trocken}} \quad (6)$$

Der Umsatz X konnte dann aus dem Verhältnis der umgesetzten Cellulose zur eingesetzten Cellulose wie folgt berechnet werden:

$$X = \frac{m_{\text{Cellulose, umgesetzt}}}{m_{\text{Cellulose, Start}}} \times 100 \% \quad (7)$$

Eine Unsicherheit bei der Umsatzbestimmung auf diesem Weg konnte auftreten sein, wenn der restliche Feststoff sich nicht vollständig in den Filter übertragen ließ (Überwertung) oder größere Mengen an Produkt-Feststoff bei der Reaktion gebildet wurden (Unterwertung).

Ausbeute- und Selektivitätsbestimmung der Flüssigphasenprodukte Mit Hilfe der berechneten Kalibrierungsfaktoren $F_{\text{Kal}, i}$ ($\text{mmol kg}^{-1} \text{FE}^{-1}$) aus der GC- und HPLC-Analytik konnten die Stoffmengen der in Tabelle 3 gelisteten Stoffe ermittelt werden. Während der GC- und HPLC-Analyse wurde das eingespritzte Injektionsvolumen der Proben konstant gehalten. Die gebildete Stoffmenge n des Produkts i lässt sich nach Gleichung (8) aus den erhaltenen Peakflächen A_i , der Masse des Reaktionsgemischs m_R sowie den Korrekturfaktoren F_{STD} und F_{Verd} berechnen.

$$n_i = F_{\text{Kal}, i} \times A_i \times m_R \times F_{\text{STD}} \times F_{\text{Verd}} \quad (8)$$

Die Korrekturfaktoren F_{STD} und F_{Verd} wurden nur dann benutzt, wenn die Flüssigprobe mit einem externen Standard (1,5-Pentandiol) versetzt wurde. Der Faktor F_{Verd} wurde durch das Verhältnis der im Vial befindlichen Stoffmenge des externen Standards 1,5-Pentandiol $n_{\text{STD, ist}}$ zur gemessenen Stoffmenge des Standards $n_{\text{STD, Messung}}$ gebildet.

$$F_{\text{STD}} = \frac{n_{\text{STD,ist}}}{n_{\text{STD,Messung}}} \quad (9)$$

Der Verdünnungsfaktor F_{Verd} musste eingesetzt werden, da durch Zugabe des Standards eine Verdünnung der Reaktionslösung eintrat. Dieser ist nach Gleichung (10) als Verhältnis der Summe der Masse der Probe m_{Probe} und des Standards m_{STD} zur Masse der Probe definiert.

$$F_{\text{Verd}} = \frac{(m_{\text{Probe}} + m_{\text{STD}})}{m_{\text{Probe}}} \quad (10)$$

Über die erhaltenen Stoffmengen n_i , die Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Substanz p_i und die Stoffmenge an Kohlenstoff in der eingesetzten Cellulose wurden die Ausbeuten Y_i bestimmt:

$$Y_i = \frac{n_i \times p_i}{\frac{m_{\text{Cellulose,Start}}}{M_{\text{Cellulose}}} \times 6} \times 100 \% \quad (11)$$

Dabei wurde $M_{\text{Cellulose}}$ zunächst als die Differenz von M_{Glucose} und M_{Wasser} angenommen ($M_{\text{Cellulose,Differenz}} = 162,14 \text{ g mol}^{-1}$). Über Trockenwägungen und Elementaranalyse wurde zudem der Wassergehalt der eingesetzten Cellulose bestimmt, sodass für die Auswertung aller Experimente ein Wert von $169,41 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet wurde. Die Ausbeute der Produkte bezieht sich somit auf die Kohlenstoffbilanz.

Die Selektivität konnte lediglich nach dem Versuch bestimmt werden, wenn es auch möglich war, die Reaktionslösung zu filtrieren und den Umsatz zu bestimmen. So konnten über den Umsatz und die Ausbeuten die Selektivitäten der Produkte S_i nach Gleichung (12) bestimmt werden:

$$S_i = \frac{Y_i}{X} \times 100 \% \quad (12)$$

Ausbeute- und Selektivitätsbestimmung der Gasphasenprodukte Für die Berechnung der Ausbeuten der Gasphasenprodukte Y_i^{GAS} wurden die benötigten Stoffmengen aus dem Verhältnis des

Partialvolumens V_i^{GAS} der entsprechenden Substanz und des molaren Normvolumens $V_M = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$ berechnet.

$$n_i^{\text{GAS}} = \frac{V_i^{\text{GAS}}}{V_M} \quad (13)$$

Da die Molanteile der Produkte y_i^{GAS} anhand der Gasphasenanalytik bestimmt wurden, konnte das Volumen, das eine Substanz in der Gasphase einnimmt, wie folgend berechnet werden,

$$V_i^{\text{GAS}} = V_n \times y_i^{\text{GAS}} \quad (14)$$

wobei das Volumen der Gasphase bei Normalbedingungen V_n über Gleichung (15) ermittelt wurde.

$$V_n = V_{\text{Gasphase}} \times \frac{p_{\text{Gasphase}} \times T_n}{p_n \times T_{\text{Gasphase}}} \quad (15)$$

Da die Stoffmengenanteile an Gasphasenprodukten im Vergleich zu den Flüssigphasenprodukten sehr gering waren, wurden oft die Ausbeuten der einzelnen Gasphasenprodukte wie z.B. Methan, Ethan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zusammengefasst und als summierte Ausbeute der Gasphasenprodukte Y_{GAS} angegeben. Gleichmaßen konnte die summierte Selektivität berechnet werden.

$$Y_{\text{GAS}} = \sum_i Y_i^{\text{GAS}} = \frac{\sum_i n_i^{\text{GAS}} \times p_i}{n_{\text{CelluloseStart}} \times 6} \times 100\% \quad (16)$$

$$S_{\text{GAS}} = \sum_i S_i^{\text{GAS}} = \frac{\sum_i Y_i^{\text{GAS}}}{X} \times 100\% \quad (17)$$

Kohlenstoffeffizienz Für jeden Versuch wurde zusätzlich eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt und als Kohlenstoffeffektivitätskoeffizient CE (engl. Carbon Efficiency) angegeben. Der CE-Koeffizient gibt an, wie viel Kohlenstoff, der während der Cellulose-Hydrogenolyse zu Flüssigphasenprodukten umgesetzt wurde in den mittels GC und HPLC identifizierten Stoffen wieder gefunden wurde. Die Berechnung wurde anhand Formel (18) vorgenommen.

$$CE = \frac{\sum n_i \times p_i}{n_{\text{C,CellulosStart}} \times X} \quad (18)$$

4. Ergebnisse und Diskussion

Die heterogen katalysierte Umsetzung von nachwachsenden Rohstoffen wurde in einem Autoklaven unter diskontinuierlichem Betrieb untersucht. Dabei wurde eine Reaktionstemperatur von 215 °C bzw. 220 °C, ein Wasserstoffdruck von 65 bar (gemessen bei Reaktionstemperatur), eine Rührerdrehzahl von 1000 rpm und eine Reaktionszeit von drei Stunden als Standardreaktionsbedingungen ausgewählt. Für die Reaktion wurden 5 g Cellulose bzw. eines anderen Lignocellulose-basierten Rohstoffs, 0,5 g Katalysator und 100 g Wasser eingesetzt. Diese wurden nur im Fall der Untersuchung des Einflusses der jeweiligen Parameter auf die Aktivität und die Produktverteilung variiert. In allen anderen Versuchen wurden die Werte, wie sie oben angegeben wurden, für eine bessere Vergleichbarkeit der Versuche konstant gehalten.

Wie bereits am Anfang dieser Arbeit in Kapitel 2.1.1 erläutert wurde, ist die Zusammensetzung von Lignocellulose-basierter Biomasse sehr komplex und variiert nicht nur stark zwischen verschiedenen Pflanzenarten, sondern eben auch bereits bei Pflanzen der gleichen Art bei unterschiedlicher Kultivierung. Aus diesem Grund wäre die Entwicklung eines Katalysatorsystems, das natürliche Biomasse in wertvolle Chemikalien umsetzen soll, äußerst problematisch, da für die Optimierung der Katalysatoren und der Reaktionsbedingungen die Vergleichbarkeit der Experimente eine entscheidende Rolle spielt. Mit einem „nicht genau definierten“ Biomassesubstrat wäre es eine große Herausforderung, die ursächlichen Zusammenhänge eindeutig zu identifizieren und die Resultate zu optimieren. Deswegen wurde als Modellschubstanz für die Umsetzung mikrokristalline Cellulose (der größte Teil der Lignocellulose) ausgewählt, da diese eine gleichbleibende Qualität und eine „konstante sowie definierte“ Zusammensetzung bietet. Bei der Katalysatorentwicklung und Optimierung wurde das Hauptaugenmerk auf die Produktion von Flüssigphasenprodukten gelegt, insbesondere galt das Hauptinteresse der Stoffgruppe der Polyole, aufgrund ihrer breiten Verarbeitungsmöglichkeiten. Die Wunschprodukte waren hierbei Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,2-Butandiol, Erythritol und Sorbitol.

4.1. Cellulose-Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden zunächst Experimente mit Cellulose unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen ohne Katalysator durchgeführt, in der Literatur wird dies auch als hydrothermale Carbonisierung (HTC, engl. *hydrothermal carbonisation*) bezeichnet.^{[40], [82], [140], [141]} Dieser Prozess ermöglicht eine energetische Nutzung von Cellulose resp. Biomasse analog zum klassischen Einsatz von Kohle, da es während dieses Prozesses zur Entstehung von braunkohleartigem Feststoff (Biokohle) kommt, der mit einer Energiedichte von ca. 28-30 MJ kg⁻¹ als alternativer Brennstoff zu konventioneller Steinkohle eingesetzt werden kann.^[142] Viele wissenschaftliche Gruppen

forschen auf diesem Gebiet mit dem Ziel den Reaktionsmechanismus aufzuklären, um letztlich die Kohlenstoffeffizienz des Prozesses zu verbessern.

Feststoffphase Für die gravimetrische Bestimmung des Cellulose-Umsatzes war es wichtig, dass nach der Reaktion alle restlichen Cellulose-Partikeln in den Filter übertragen werden konnten. Während der Reaktion von mikrokristalliner Cellulose in Wasser bei 215 °C und 65 bar Wasserstoffatmosphäre wurde das typische Produkt des HTC-Prozesses in Form von Biokohle erhalten. Eine Auswertung des Umsatzes über Gleichung (7) ergab einen Wert von 71 %, jedoch ist zu beachten, dass hier sämtliche Feststoffpartikeln die sich im Filter befanden, einberechnet wurden und dies eine Prüfung auf nicht umgesetzte Cellulose notwendig machte. Anhand einer visuellen Begutachtung konnte augenscheinlich kein weißer nicht-umgesetzter Cellulose-Feststoff identifiziert werden. Daher wurde angenommen, dass die Cellulose vollständig umgewandelt wurde (d.h. $X=100\%$). Um die Veränderungen der chemischen Struktur hin zur Biokohle zu untersuchen, wurde die diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) verwendet. Dafür wurden DRIFT-Spektren von frischer Cellulose und entstandener Biokohle angefertigt und verglichen. Die erhaltenen DRIFT-Spektren sind in Abbildung 23 dargestellt. Eine detaillierte Darstellung der DRIFT-Spektren befindet sich in Abbildung A6 im Anhang.

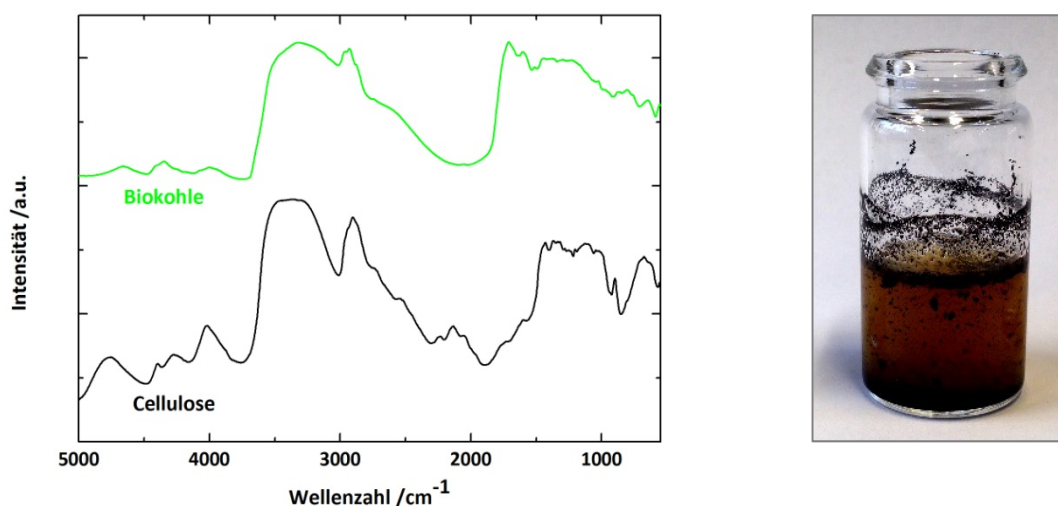


Abbildung 23 DRIFT-Spektren (links) von frischer Cellulose und der bei dem HTC1-Versuch entstandenen Biokohle sowie die Reaktionslösung mit Biokohlepartikeln (rechts).

Durch den Vergleich mit Literaturdaten wurden in den Spektren beider Proben viele Banden gefunden, die für Cellulose-basierte Materialien charakteristisch sind. So können in dem Biokohle-Spektrum folgende Schwingungen identifiziert werden: Eine breite Bande im Bereich zwischen 3650 und

3000 cm⁻¹ zeigt die Präsenz von O-H Streckschwingungen in Hydroxyl- und Carbonylgruppen an.^[143] O-H Deformationsschwingungen sowie C-O Streckschwingungen die typisch für Hydroxyl-, Phenol- oder Ethergruppen sind, sind im Bereich von 1300-1000 cm⁻¹ zu finden.^{[144], [145]} Weitere Sauerstoff-Gruppen können durch die Bande bei 1710 cm⁻¹ nachgewiesen werden^[146] (C=O Schwingungen von Carbonyl-, Chinon-, Ester- und Carboxylgruppen). Symmetrische und asymmetrische C-H Deformationsschwingungen sind zwischen 1450 und 1380 cm⁻¹ vorhanden.^[143] Die bei 1510 und 1610 cm⁻¹ befindlichen Banden gehören zu funktionalen Gruppen in aromatischen Verbindungen.^{[144], [147]} Die Gegenüberstellung der beiden Spektren zeigt aber auch deutliche Unterschiede. Die höhere Intensität der letztgenannten Banden (1510 und 1610 cm⁻¹) deutet darauf hin, dass in der Biokohle eine größere Anzahl an aromatischen Strukturen vorhanden ist. Des Weiteren kann die deutliche Veränderung der Biokohle im Vergleich zu frischer Cellulose bei dem signifikanten Intensitätsanstieg bei 1710 cm⁻¹ (C=O Schwingungen von Carbonyl-, Chinon-, Ester- und Carboxylgruppen) nachgewiesen werden. Bei der HTC-Reaktion von Cellulose handelt es sich um eine so genannte Entwässerung. Die Gruppe um Prof. Sevilla^[141] publizierte auch über eine mögliche Dehydratisierung bei der HTC-Reaktion von Cellulose, welche anhand der Abnahme (im Vergleich zu frischer Cellulose) der Banden in den Bereichen bei 3700-3000 cm⁻¹ und 1460-1000 cm⁻¹ nachgewiesen wurde. Dies wurde ebenfalls während der DRIFTS-Messungen von in dieser Arbeit untersuchten Proben beobachtet. Zusätzlich konnte mit Hilfe einer Elementaranalyse die Elementarzusammensetzung der unbehandelten Cellulose als auch der Biokohle-Probe ermittelt werden, die entsprechenden Ergebnisse finden sich in Tabelle 4. Um die Aussagekraft der Ergebnisse zu überprüfen, wurde eine weitere HTC-Reaktion (HTC2) durchgeführt, deren Resultate ebenfalls in derselben Tabelle angegeben werden.

Tabelle 4 Übersicht über die erhaltenen Daten der Elementaranalyse von unbehandelter Cellulose und Biokohle.

Probe	N-Anteil	C-Anteil	H-Anteil	O-Anteil ^a
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
Mikrokristalline Cellulose	0,0	42,7	6,4	50,9
Biokohle HTC1	0,0	69,1	5,1	25,8
Biokohle HTC2	0,2	71,4	5,8	22,6

^a Sauerstoff-Anteil wurde aus der Differenz zu 100 % berechnet.

Ausgehend von diesen Daten wurde das Van-Krevelen-Diagramm erstellt (Abbildung 24), in dem das atomare Verhältnis von Sauerstoff (O) zu Kohlenstoff (C) und das atomare Verhältnis von Wasserstoff (H) zu Kohlenstoff (C) zur Einordnung der Stoffe herangezogen werden kann.

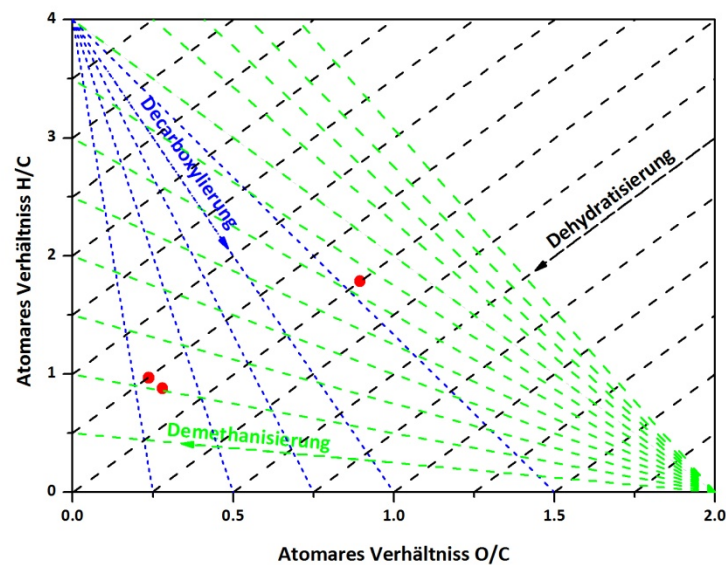


Abbildung 24 Van-Krevelen-Diagramm mit der Cellulose-Probe (unbehandelt; in der Mitte) und den Biokohle-Proben entstanden bei der HTC1- und HTC2-Reaktion (beide links unten).

Die unbehandelte Cellulose-Probe befindet sich im mittleren Bereich dieses Diagramms. Die Biokohle-Proben sind dagegen links unten zu finden. Bei einer Betrachtung des Reaktionsverlaufes wird deutlich, dass die Proben nahezu auf einer Parallelen zu einer reinen Dehydratisierung liegen und somit der oben vorgeschlagene Reaktionsablauf bestätigt werden kann.

Flüssigphase Formal kann durch die Abspaltung von Wasser-Molekülen von der Cellulose eine Kohlenstoffeffizienz von nahezu 100 % (g g^{-1}) erreicht werden, tatsächlich treten jedoch in der Realität Neben- und Degradationsreaktionen auf, die die Effizienz schmälern. Bei der Analyse der Flüssigphase konnte die Anwesenheit von wasserlöslichen Komponenten mit einer Gesamtausbeute bezüglich des gefundenen Kohlenstoffs von 12,3 Ma.-% nachgewiesen werden. Glucose, die als Produkt der Hydrolyse von Cellulose gebildet wird, schlägt sich dabei mit einem Anteil von 1,5 Ma.-% nieder. Diese Glucose wird anschließend via Isomerisierungs-, Dehydratisierungs- und Retro-Aldol-Kondensationsreaktionen und die weitere Hydrierung in eine Vielzahl anderer Moleküle umgewandelt. Dabei wurden vor allem organische Säuren, Aldehyde und Ketone (Gesamtausbeute bezüglich des gefundenen Kohlenstoffs von 7,1 Ma.-%) identifiziert. Eine detaillierte Aufstellung der Produktverteilung und die erreichten Ausbeuten bei der HTC-Reaktion (HTC1) von Cellulose können der Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5 Übersicht über die entstandenen wasserlöslichen Produkte und die Ausbeuten der HTC1-Reaktion von Cellulose. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit.

Gruppe	Produkt	Ausbeute Ma.-%	Gruppe	Produkt	Ausbeute Ma.-%
Ketone	1-Hydroxy-2-Propanon	0,9	Aldehyde	Furfural	1,1
	Aceton	0,3		5-HMF	1,1
	1-Hydroxy-2-Butanon	0,4	Zuckern	Glucose	1,5
	3-Hydroxy-2-Butanon	0,6		Mannose	0,3
	2,5-Hexandion	0,9	Polyole	Sorbitol	0,3
Säure	Essigsäure	2,0		Xylitol	1,9
	Lävulinsäure	1,0			

5-HMF= 5-Hydroxymethylfurfural

Gasphase Bei der Zersetzung von Cellulose können ebenfalls Gase gebildet werden. Eine Probe der Gasphase wurde nach dem Ende der Reaktion in einem *PLASTIGAS*®-Beutel der Firma Linde aufgefangen und mittels IR-Spektroskopie analysiert. Anhand der IR-Messung konnte Kohlenstoffdioxid (Ausbeute 3,3 Ma.-%) als Hauptprodukt nachgewiesen werden. Zudem wurde die Präsenz von Kohlenstoffmonoxid und Spuren von Methan sowie Ethan detektiert. Die Ausbeute aller kalibrierter Gasphasen-Produkte betrug in Summe ~3,5 Ma.-%.

4.2. Cellulose-Umsetzung mit Hilfe von heterogenen Aktivkohle-geträgerten Wolfram-Katalysatoren mit kleinen Anteilen von Nickel oder Ruthenium

Wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, entstehen bei der Cellulose-Umsetzung unter hydrothermalen Bedingungen ohne Katalysator nur wenige wasserlösliche und gasförmige Produkte. Der Hauptanteil des Kohlenstoffes findet sich im schwarzen braunkohleähnlichen Feststoff, der so genannten Biokohle, wieder. Um den Reaktionsverlauf positiv, hinsichtlich der erwünschten flüssigen Produkte (Polyole), zu beeinflussen, wurden unterschiedliche Feststoffkatalysatoren hergestellt und für die „Ein-Topf“-Hydrogenolyse von Cellulose eingesetzt. Bei den Katalysatoren handelte es sich um Aktivkohle-geträgerte Wolfram-Katalysatoren mit kleinen Anteilen von Nickel (Ni-W/AK) oder Ruthenium (Ru-W/AK). Bei den eingesetzten Katalysatoren wurde der Wolfram-Anteil standardmäßig auf 40 Ma.-% bezüglich Wolframoxid (WO₃) festgelegt. Sofern nicht anders angegeben, betrug der Nickel-Anteil der nickelhaltigen Katalysatoren 10 Ma.-% und der Ruthenium-Anteil der rutheniumhaltigen Katalysatoren 2 Ma.-%. Die Auswahl der aktiven Komponenten (Wolfram, Nickel und Ruthenium) sowie deren Anteile basierten auf den Literaturdaten, die im Kapitel 2.3.2 beschrieben wurden.

In Abbildung 25 sind die Cellulose-Umsätze und die Ausbeuten der sich in der Flüssigphase befindlichen Reaktionsprodukte der Versuche mit Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren gezeigt.

Ebenfalls sind in derselben Graphik die Kohlenstoffeffizienz-Koeffizienten (CE) abgebildet, die das Verhältnis der Kohlenstoff-Stoffmenge aller bekannten, d.h. kalibrierten Flüssigphasen-Produkte zur Kohlenstoff-Stoffmenge aller Produkte darstellen. Die Resultate der HTC-Reaktion sind zusätzlich als Referenz-Versuch dargestellt. Die Reaktionen wurden bei Standardreaktionsbedingungen, die am Anfang des Ergebnis-Kapitels (Kapitel 4) definiert wurden, durchgeführt.

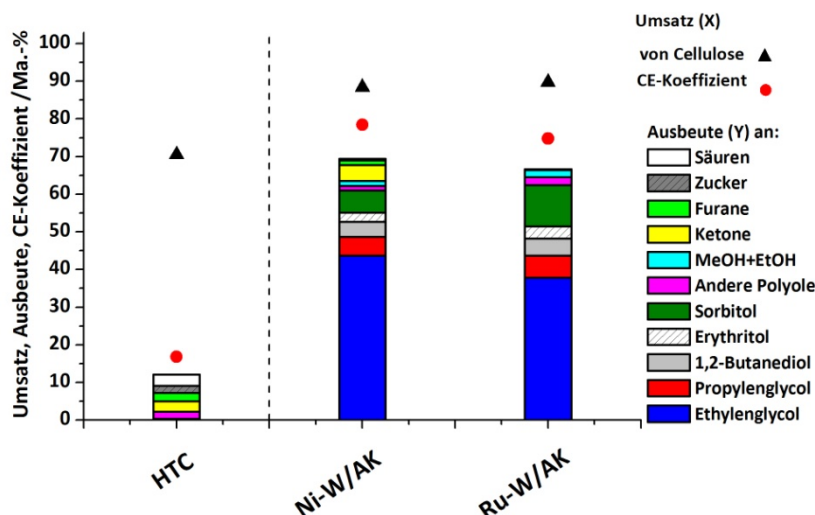


Abbildung 25 Hydrogenolyse von Cellulose ohne Katalysator (HTC) und mit heterogenen Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Feststoffphase Im Vergleich zur HTC-Reaktion konnte eine Zunahme des gravimetrisch bestimmten Umsatzes von 71 % auf 89 % für den Nickel-Katalysator und auf 90 % für den Ruthenium-Katalysator beobachtet werden. Wie bereits im vorherigen Kapitel erläutert wurde, führte die Bildung von Biokohle während der hydrothermalen Carbonisierung zu einer Verfälschung des gravimetrisch bestimmten Cellulose-Umsatzes, der vermutlich bei nahezu 100 % lag. Die Diskrepanz wurde verursacht, da die festen Biokohle-Partikeln beim Filtrieren des Produktgemisches in dem Filterpapier zurückgehalten wurden und als nicht umgesetzte Cellulose in die Umsatz-Berechnung mit einfließen. Für die Reaktionen mit Nickel- und Ruthenium-Katalysatoren konnte berechnet werden, dass ca. 10 % der Cellulose nicht umgesetzt wurde. Anhand des optischen Eindrucks wurde bestätigt, dass nach Beendigung der Reaktionen und Filtrieren der Lösung die in dem Filterpapier zurückgebliebenen Partikeln nicht die gleiche, braunkohlenartige Struktur wie im Falle der HTC-Reaktion aufwiesen, sondern immer noch sehr ähnlich der Cellulose, die für die Reaktion eingesetzt wurde, aussahen. Daher konnte festgestellt werden, dass im Fall dieser zwei Reaktionen die Umsatz-Bestimmung nach Gleichung (7) anwendbar ist, da es während der heterogen katalysierten Hydrogenolyse zu keiner, bzw. sehr geringer Bildung von Feststoffen kam.

Flüssigphase Bei der Betrachtung der Ausbeuten geht ebenfalls hervor, dass die Cellulose sich unter dem Einsatz der heterogenen Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren überwiegend in Flüssigphasen-Produkte umwandeln ließ. Die Gesamtausbeute an allen mittels GC und HPLC quantifizierten wasserlöslichen Substanzen lag bei 69,4 Ma.-% für den Nickel- und bei 66,7 Ma.-% für den Ruthenium-Katalysator. Der Hauptteil der Cellulose wurde in die gewünschten Polyole überführt und für beide Reaktionen konnte als Hauptprodukt Ethylenglycol identifiziert werden. Jedoch wurden geringere Abweichungen in den Produktspektren beim Einsatz der beiden Katalysatoren beobachtet. Mit einer Ausbeute von 43,7 Ma.-% war die Bildung von Ethylenglycol für Ni-W/AK-Katalysator selektiver als im Falle des Ru-W/AK-Katalysators, für den die Ausbeute 37,9 Ma.-% betrug. Alle anderen Polyole konnten mit einer höheren Ausbeute im Falle des Ruthenium-haltigen Katalysators detektiert werden. Dies wurde vor allem bei der Sorbitol-Bildung deutlich, da während der Cellulose-Hydrogenolyse mit Ruthenium-Katalysator fast doppelt so viel Sorbitol (Ausbeute 11 Ma.-%) entstanden ist, als während der katalytischen Reaktion mit Nickel-Katalysator (5,9 Ma.-%). Außerdem führte die Anwesenheit von Ruthenium im Reaktionssystem zu einer Zunahme an einfachen Alkoholen und einer Abnahme an unerwünschten Ketonen.

Für beide Katalysatoren befanden sich auch die CE-Koeffizienten in einem sehr ähnlichen Bereich (~75-78 %). Aus den Ergebnissen, die in Abbildung 25 zusammengefasst sind, geht hervor, dass die beiden heterogenen Katalysatoren basierend auf Aktivkohle geträgertem Wolfram mit kleinen Anteilen von Nickel oder Ruthenium eine vergleichbare katalytische Wirkung für die Cellulose-Hydrogenolyse gezeigt haben. Somit wurde nachgewiesen, dass Cellulose als erneuerbarer Rohstoff erfolgreich zu den erwünschten Polyolen umgewandelt werden kann.

Gasphase Die nach den Reaktionen genommenen Gasphasenproben wurden mit Hilfe eines IR-Detektors analysiert und bezüglich der Ausbeuten ausgewertet. Die entsprechenden Ergebnisse befinden sich in Tabelle 6. Während im Falle der HTC-Reaktion, d.h. ohne Zusatz eines Katalysators als Hauptkomponenten der Gasphase Kohlenstoffdioxid gefolgt von Kohlenstoffmonoxid und nur sehr geringe Spuren von Methan (CH_4) und Ethan (C_2H_6) detektiert wurden, konnte vor allem für den Ruthenium-haltigen Katalysator eine deutliche Zunahme bei der Methan-Ausbeute beobachtet werden. Generell sank bei den heterogen katalysierten Reaktionen die Menge an gebildetem CO_2 deutlich im Vergleich zu der hydrothermalen Carbonisierung. Dieses Verhalten lässt sich aufgrund der hydrierenden Wirkung der eingesetzten Katalysatoren erklären. Für Ruthenium-Katalysatoren ist bekannt^[148], dass diese große Mengen an gasförmigen Produkten erzeugen. Anhand der Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde gezeigt, dass beim Verwenden des Ru-W/AK-Katalysators unter ausgewählten Reaktionsbedingungen nur sehr geringe Mengen des eingesetzten Kohlenstoffs der Cellulose in Gasphasenprodukte übergang und sich der Großteil in der flüssigen Phase finden ließ.

Tabelle 6 Übersicht über die Ergebnisse der Gasphasen-Analyse der Hydrogenolyse von Cellulose ohne Katalysator und mit den heterogenen Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit.

Reaktion	Ausbeute /Ma.-%				
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Alle
HTC Reaktion (ohne Katalysator)	0,2	3,3	Spuren	Spuren	3,5
Hydrogenolyse mit Ni-W/AK	0,1	0,3	0,1	0,3	0,8
Hydrogenolyse mit Ru-W/AK	Spuren	0,1	1,3	0,1	1,5

Wie bereits gezeigt wurde, wurden während der Hydrogenolyse von Cellulose nur geringe Mengen an unerwünschten festen und gasförmigen Stoffen gebildet. Der größte Teil des eingesetzten Kohlenstoffs wurde in flüssige Produkte umgewandelt, überwiegend in Polyole. Obwohl für die Analyse der entstandenen Reaktionsprodukte mehrere Techniken (GC, HPLC, GC-MS, DRIFTS sowie IR-Spektroskopie) zum Einsatz kamen und insgesamt 34 Substanzen identifiziert und quantifiziert werden konnten, wurde zum Teil eine Lücke in der Kohlenstoffbilanz von bis zu 20 Ma.-% (siehe Abbildung 26) beobachtet. Ein Teil des „fehlenden“ Kohlenstoffs konnte mit Hilfe der GC-MS identifiziert werden, eine Quantifizierung dieser Substanzen war aufgrund der hohen Anzahl der Substanzen (mehr als 100), der geringen Mengen und des wechselnden Nebenproduktspektrums von Versuch zu Versuch nicht praktikabel. Am Beispiel des in Abbildung 26 gezeigten Versuches mit Ni-W/AK-Katalysator wurde die Peakfläche der nicht quantifizierten Produkte zusammengefasst und mit Hilfe eines mittleren Kalibrierfaktors ($1,62 \cdot 10^{-5} \text{ mmol kg}^{-1} \text{ FE}^{-1}$) ausgewertet. So konnte bestimmt werden, dass 12,5 Ma.-% des Kohlenstoffs sich in den unbekannten Produkten finden ließen. Außerdem könnte die Bilanzlücke auch dadurch verursacht worden sein, dass das verwendete Katalysator-Trägermaterial (Aktivkohle), welches sich durch eine hohe Adsorptionsfähigkeit auszeichnet, eine gewisse Menge an Produkten adsorbierte. Dies erniedrigte die Konzentration dieser Stoffe in der zu analysierenden Lösung. Zudem ist ein Verlust von Produkten durch die Entnahme der flüssigen Proben möglich, die während der Reaktion vier Mal entnommen wurden.

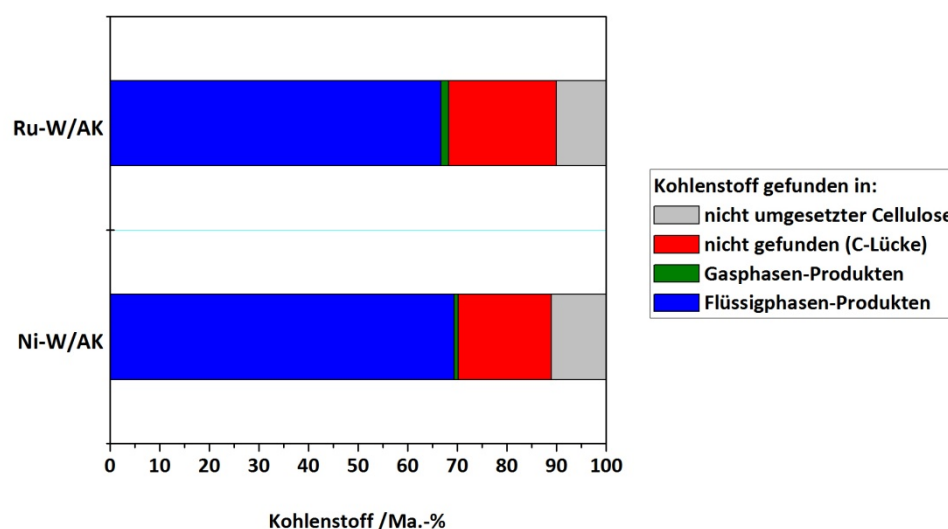


Abbildung 26 Kohlenstoffbilanz der Hydrogenolyse von Cellulose mit heterogenen Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit.

Proben der Flüssigphase wurden nicht nur nach Beenden der Hydrogenolyse, sondern auch im Laufe der Reaktion entnommen und später analysiert. Somit konnte der Konzentrationsverlauf auch zeitlich untersucht werden. Allerdings war es hierbei nicht möglich den Cellulose-Umsatz während der Reaktion zu bestimmen, da sich dieser nur am Ende des Prozesses gravimetrisch ermitteln ließ. In Abbildung 27 ist am Beispiel der Hydrogenolyse von Cellulose mit dem Ru-W/AK-Katalysator die Auftragung der Kohlenstoff-Stoffmenge gefunden in erwünschten Produkten über der Zeit dargestellt. Es konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Reaktionszeit die Stoffmenge an Wunschprodukten (Polyolen) zunahm. Die gleiche Tendenz zeigten auch die Verläufe der einfachen Alkohole (Methanol+Ethanol) und organischen Säuren, vor allem Essigsäure. Die Konzentration der Produkte wie Cellobiose und Glucose (Gruppe Zucker) sowie 1-Hydroxy-2-Propanon, 1-Hydroxy-2-Butanon (Gruppe Ketone) nahm im Laufe der Reaktion leicht ab. Allerdings ist die Deutung der Ergebnisse ohne Kenntnis über den Grad des Cellulose-Umsatzes über den Reaktionsverlauf erschwert. Aus diesem Grund werden sich die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse lediglich auf die Diskussion von Experimenten stützen, bei denen die Ausbau-Probe mit einem externen Standard versetzt und analysiert wurde, bzw. auf solche, bei denen die Reaktionszeit variiert wurde.

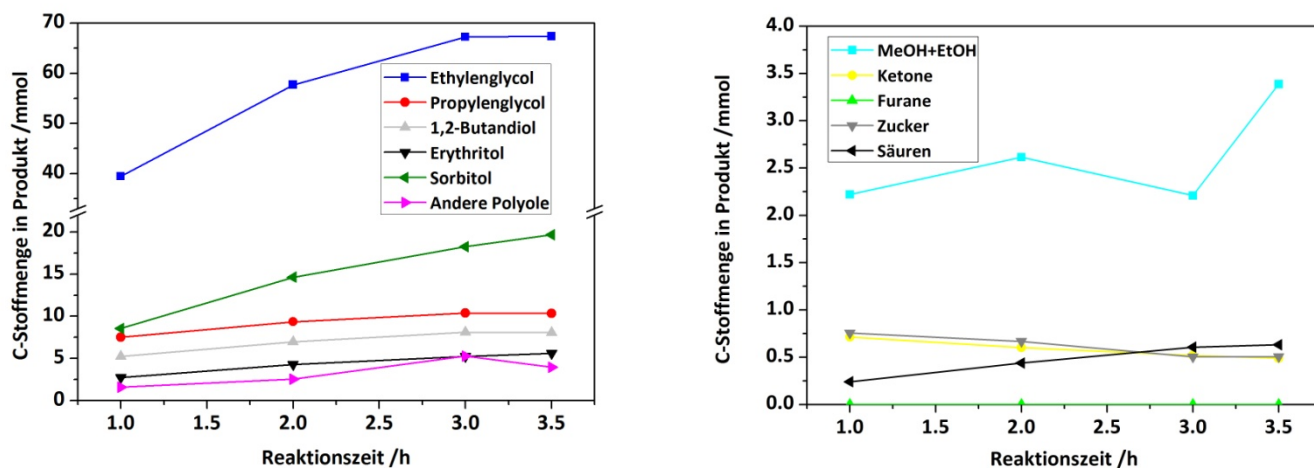


Abbildung 27 Der zeitliche Verlauf von Kohlenstoff-Stoffmengen nachgewiesen in erwünschten Polyolen (links) und in unerwünschten Nebenprodukte (rechts), erhalten während der Hydrogenolyse von Cellulose mit dem Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8. Die Werte bei 3,5 Stunden entsprechen der Ausbauprobe, die nach dem Stoppen (Abkühlen) der Reaktion und dem Versetzen der Lösung mit einem Standard erhalten wurde.

4.2.1. Untersuchung des Katalysatorsystems Ni-W/AK

Die Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK konnten die Cellulose zu Polyolen mit einer hohen Ausbeute umwandeln. Jedoch wurde nicht aufgeklärt, welche Rolle die einzelnen Komponenten der Katalysatoren während der Hydrogenolyse-Reaktion spielten. Um die Funktion der Katalysator-Einzelkomponenten aufzuklären, wurden gesondert sowohl Experimente mit reiner Aktivkohle (AK), Wolfram auf Aktivkohle (W/AK), und Nickel auf Aktivkohle (Ni/AK) als auch mit dem Katalysatorsystem mit beiden aktiven Spezies (physikalische Mischung von Ni/AK+W/AK, co-impregnierter Ni-W/AK-coIW und der Standardkatalysator Ni-W/AK) für die Cellulose-Hydrogenolyse durchgeführt. Diese systematisch gewählten Experimente bei 215 °C Reaktionstemperatur und 65 bar H₂ Atmosphäre (gemessen bei der Reaktionstemperatur) zeigten in wässrigem Medium, dass das Katalysatorsystem einen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung und den Cellulose-Umsatz hat. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 28 vergleichend dargestellt. Um die Rolle der heterogenen Katalysatoren für die Umsetzung der Cellulose zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 28 auch die Ergebnisse des HTC-Versuches als Referenz abgebildet.

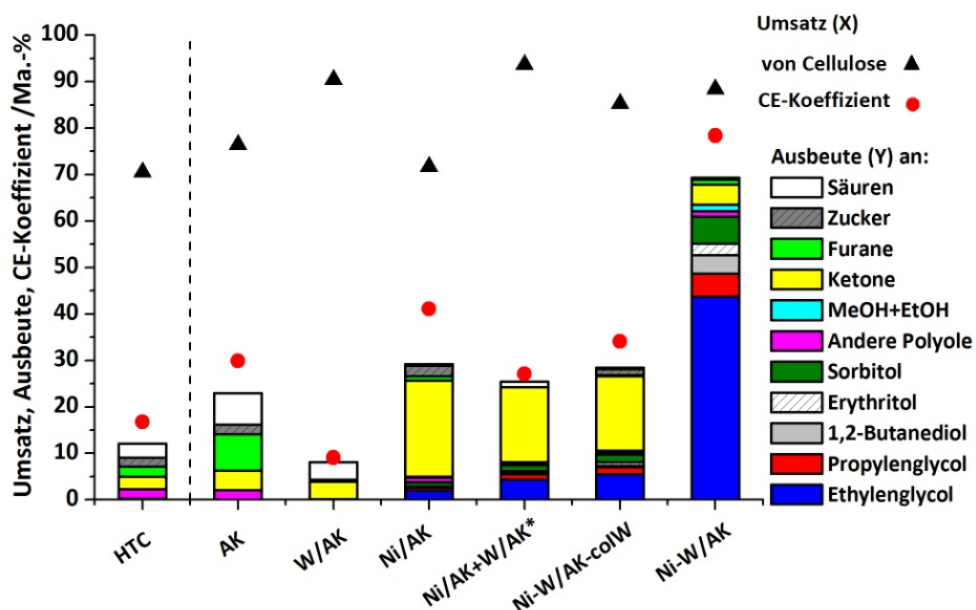


Abbildung 28 Umsatz von Cellulose, Ausbeuten von Produkten sowie die CE-Koeffizienten für die Cellulose-Umsetzung mit Hilfe von verschiedenen Katalysatorsystemen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8. *- Es wurde physikalische Mischung aus 0,5 g Ni/AK und 0,5 g W/AK-Katalysator eingesetzt.

Aktivkohle Für den Versuch bei dem als Katalysator das Trägermaterial in Form von Aktivkohle Norit Rox 0.8 benutzt wurde, konnte ein Wert von 76 % für den Cellulose-Umsatz bestimmt werden. Allerdings ist in diesem Experiment, ähnlich wie bei der HTC-Reaktion, Biokohle entstanden und die Biokohle-Partikeln befanden sich zusammen mit den nicht umgesetzten Cellulose-Resten und Aktivkohlepartikeln nach der Filtration des Produktgemisches im Filterpapier. Demzufolge kann die gravimetrische Umsatzbestimmung nicht als korrekt angenommen werden. In der Flüssigphase wurden die gleichen Produkte wie bei der HTC-Reaktion gefunden, jedoch in höheren Konzentrationen. Somit weist das Produktspektrum auf den gleichen Reaktionsmechanismus hin, wobei die Zugabe der Aktivkohle die ablaufenden Reaktionen beschleunigte. Es ist bekannt, dass Aktivkohle-Katalysatoren dank der sauerstoffhaltigen Funktionalgruppen auf der Oberfläche (z.B. Carboxylgruppe, Carbonylgruppe, Anhydride, Lactone) Säure-Base-Reaktionen katalysieren können.^{[149], [150]} Bei der Zersetzung von Cellulose zu dem Monomer-Baustein Glucose handelt es sich um eine Säure-katalysierte Hydrolyse. Eine weitere basisch-katalysierte Dehydratisierung führt zu Bildung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), welches nachfolgend via säure-katalysierter Rehydratisierung zu Lävulinsäure umgewandelt werden kann. Diese Moleküle konnten nach der Reaktion mit Ausbeuten von 6,0 Ma.-% und 4,4 Ma.-% nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Ergebnisse ließ sich feststellen, dass die Aktivkohle die Hydrolyse und weitere Reaktionen katalysiert. Die Gesamtausbeute aller kalibrierter Produkte in der Lösung lag bei ~23 Ma.-%.

W/AK Bei der Hydrogenolyse von Cellulose mit dem W/AK-Katalysator lag der Umsatz bei nahezu 90 %, jedoch konnten nur verhältnismäßig kleine Mengen des eingesetzten Kohlenstoffs (CE-Koeffizient ~8 Ma.-%) in den identifizierten Produkten wiedergefunden werden. Interessanterweise ist die Ausbeute an C5 und C6 Verbindungen im Vergleich zur Reaktion mit AK (17 Ma.-%) und der HTC-Reaktion (8 Ma.-%) auf nur 2 Ma.-% abgesunken. Außerdem konnte mittels der GC-MS Analyse eine hohe Anzahl an wasserlöslichen Komponenten identifiziert werden (z.B. Propionsäure, Butanon). Die Quantifizierung dieser Komponenten war wegen der sehr geringen Konzentrationen nicht möglich. Nichtsdestotrotz konnte gezeigt werden, dass Wolframspezies eine sehr hohe Aktivität bezüglich der Spaltung von C-C- und C-O-Bindungen aufweisen und somit zum Erreichen eines hohen Cellulose-Umsatzes beitragen.

Ni/AK Die Präsenz von Nickel im Reaktionssystem in Form von Ni/AK-Katalysator führte zu einer gänzlich anderen Produktverteilung als die bisher vorgestellten Katalysatorsysteme. Zum ersten Mal konnte die Bildung von erwünschten kurzkettigen Diolen wie Ethylenglycol, Propylenglycol und 1,2-Butandiol beobachtet werden. Zudem entstanden weitere mehrwertige Alkohole (Polyole) wie z.B. Glycerol, Erythritol, Sorbitol oder 1,2,6-Hexantriol. Die Produktion von Ketonen, die sowohl bei der HTC-Reaktion als auch beim Einsatz des W/AK-Katalysators in relativ kleinen Mengen auftrat, stieg in diesem Falle auf einen Wert von ca. 21 Ma.-%. Demgegenüber betrug die Polyol-Gesamtausbeute nur 5 Ma.-%. Nickel-haltige Katalysatoren werden oft für Hydrierungsreaktionen angewandt; die Verwendung für die Zuckerhydrierung und -hydrogenolyse wurde bereits in den 1930er Jahren und 1950er Jahren patentiert.^{[151], [152]} Die Hydrierfunktion der Nickelspezies konnte in unserem Reaktionssystem bestätigt werden.

Ni/AK+W/AK, Ni-W/AK-coIW, Ni-W/AK Hier wurden drei unterschiedliche Katalysatorsysteme mit den beiden aktiven Spezies Nickel und Wolfram für die Cellulose-Hydrogenolyse eingesetzt. Bei der Auswahl und Präparation der Katalysatoren wurde besonders Wert darauf gelegt, nicht nur den gemeinsamen Einfluss von Nickel und Wolfram auf die Aktivität des Katalysators und die Produktverteilung der Hydrogenolyse zu untersuchen, sondern auch die Struktursensitivität der Katalysatoren und die Wechselwirkungen der zwei Komponenten sollte überprüft werden. Deswegen wurde zunächst eine physikalische Mischung von Ni/AK- und W/AK-Katalysatoren präpariert und für die Reaktion verwendet. Darauf folgend wurden zwei weitere Katalysatoren Ni-W/AK-coIW und Ni-W/AK hergestellt, wobei der erstgenannte Katalysator mit einer Co-IW-Imprägnierung und der zweitgenannte Katalysator mit einer sequentiellen IW-Imprägnierung präpariert wurde. Wie aus Abbildung 28 hervorgeht, erreichte der Umsatz von Cellulose durchweg hohe Werte im Bereich von 85 % bis 94 % für alle drei eingesetzten Katalysatorsysteme. Dies konnte auf die bereits erwähnte

katalytische Wirkung der Wolframspezies bezüglich der C-C- und C-O-Bindungsspaltung zurückgeführt werden. Der relativ geringe Aktivitätsrückgang für Ni-W/AK-coIW- und Ni-W/AK-Katalysatoren im Vergleich zur physikalischen Mischung von Ni/AK und W/AK wird mit einer partiellen Bedeckung der W-Partikeln an der Katalysatoroberfläche mit Nickelatomen begründet. Bei der Analyse der Flüssigphasen wurden deutliche Unterschiede festgestellt. Überraschenderweise wurden bei den mit Ni/AK+W/AK und Ni-W/AK-coIW durchgeführten Experimenten sehr ähnliche Produktspektren wie bei dem Versuch mit monometallischem Ni/AK-Katalysator erhalten. Produkte wie Aceton, 1-Hydroxy-2-Propanon, 1-Hydroxy-2-Butanon, 3-Hydroxy-2-Butanon und 2,5-Hexandion (Gruppe: Ketone) wurden mit Gesamtausbeuten von 16,1 Ma.-% (Ni/AK+W/AK) und 16,6 Ma.-% (Ni-W/AK-coIW) detektiert. Wie bereits erwähnt, betrug die Ausbeute an Ketonen im Fall der Hydrogenolyse mit dem Ni/AK-Katalysator 21 Ma.-% und die Ausbeute an Polyolen etwa 5 Ma.-%. Bezüglich der Bildung von Polyolen zeigten die Katalysatorsysteme Ni/AK+W/AK und Ni-W/AK-coIW ein ähnliches Verhalten, wobei eine leichte Konzentrationserhöhung (Ausbeute bis zu 10 Ma.-%) identifiziert werden konnte. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen erreichte die Hydrogenolyse von Cellulose in Gegenwart des in zwei Imprägnierungsschritten präparierten Katalysators Ni-W/AK eine sehr hohe Gesamtausbeute zu Polyolen von 62,1 Ma.-% bei einem Cellulose-Umsatz von ~ 88 %. Das Hauptprodukt war dabei Ethylenglycol mit einer Ausbeute von 43,7 Ma.-%. Die unerwünschte Produktion von Ketonen konnte auf einen Wert von nur 4,8 Ma.-% gedrückt werden.

Bei einer Betrachtung der CE-Koeffizienten aller in Abbildung 28 gezeigten Experimente ist deutlich zu sehen, dass mit dem Katalysator Ni-W/AK nicht nur die besten Ergebnisse bezüglich einer möglichst hohen Polyol-Ausbeute erreicht wurden, sondern auch der CE-Koeffizient bei einem hohen Wert von 78 % lag. Die Lücken in der Kohlenstoff-Bilanz, die bei den anderen Versuchen auftraten, konnten zum Teil anhand der GC-MS Analyse aufgeklärt werden. In den GC-MS-Chromatogrammen wurden kleine Signale vieler verschiedener Komponenten gesichtet, deren Konzentrationsermittlung aufgrund der geringen Mengen nicht möglich war. Auch die Adsorption der Produkte auf dem Trägermaterial des Katalysators könnte die Produkt-Konzentrationen in der zu analysierenden Lösung erniedrigen.

Charakterisierung der Katalysatoren Um die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der oben diskutierten Katalysatoren und die Ursachen für die gesteigerte Bildung von Polyolen im Falle des Ni-W/AK-Katalysators besser zu verstehen, wurden unterschiedliche Charakterisierungsmethoden wie z.B. XRD, TEM, TPR oder CO-Chemisorption eingesetzt. Die Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Mittels XRD-Messungen war es möglich, die vorhandenen Phasen und die Kristallstruktur der Katalysatoren zu untersuchen. In Abbildung 29 sind die gemessenen Strahlungsintensitäten für die Katalysatorsysteme Ni/AK, W/AK und Ni-W/AK über dem Beugungswinkel aufgetragen (2θ). Die Kurve für den Ni/AK-Katalysator zeigte keine Reflexe, obwohl der Nickel-Anteil des analysierten

Katalysators 10 Ma.-% war. Dagegen konnten für den W/AK-Katalysator mehrere scharfe Reflexe beobachtet werden. Nach dem Vergleich mit einer Datenbank wurden diese Reflexe metallischem Wolfram zugeordnet. Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt wurde, wurde die Aktivkohle zunächst mit einem Wolfram-Precursor (Ammonium-Metawolframat-Hydrat) imprägniert und nach einem Trocknungsschritt und zusätzlichem Tempern (500 °C, Argon) unter einem H₂-Strom reduziert. Dabei wurde eine Temperaturrampe bis maximal 855 °C gefahren. Aus der Literatur kann entnommen werden, dass die benötigten Temperaturen für die Bildung von elementarem Wolfram im Bereich von 750 bis 1000 °C liegen, was die Ergebnisse der XRD-Analyse und die Existenz von W⁰ im W/AK-Katalysator bestätigen.^[153] Der W/AK-Katalysator wurde nochmals mit einer wässrigen Lösung eines Nickel-Precursors imprägniert, an Luft getrocknet und anschließend bei 450 °C unter H₂-Strom reduziert. Der so hergestellte Katalysator Ni-W/AK verfügte ebenfalls über W⁰-Kristalle, die entsprechenden Reflexe sind in der XRD-Kurve (c) in Abbildung 29 zu sehen.

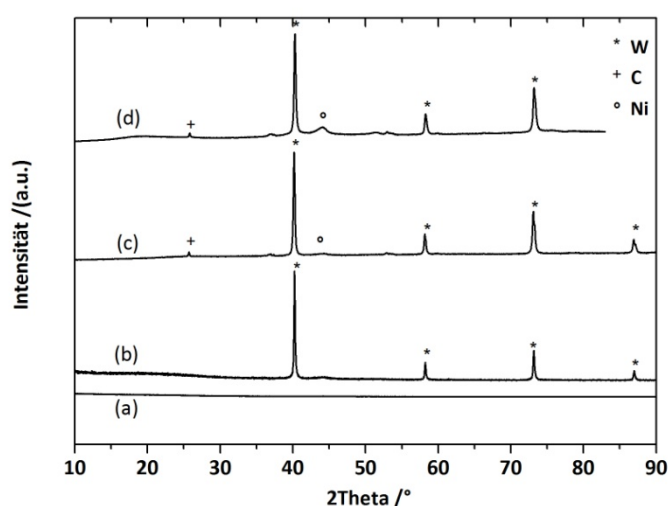


Abbildung 29 Röntgendiffraktogramme von unterschiedlichen Katalysatoren: (a) Ni/AK, (b) W/AK, (c) Ni-W/AK, (d) in-situ reduziert Ni-W/AK. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Neben Wolfram-Spezies befinden sich in dem Katalysator auch Nickel-Spezies, die die Ursache für die Reflexe mit geringer Intensität bei 2Theta=44,2° sein könnten. Da sich die hochdisperse Nickel-Katalysatoren an Luft pyrophor verhalten, mussten diese nach der Präparation zunächst passiviert werden. Dies führte zur Bildung einer Oxidschicht auf der Katalysatoroberfläche, die eine Schutzfunktion übernahm. Vor jedem Versuchslauf wurden die nickelhaltigen Katalysatoren mit H₂ bei 480 °C in-situ reduziert und reaktiviert. Um die Kristallstruktur auf der Katalysatoroberfläche unter diesen Bedingungen zu untersuchen, wurde der Ni-W/AK-Katalysator vor der Analyse ebenfalls bei 480 °C reduziert, in Paraffinöl dispergiert in das Messgerät eingebracht und die XRD-Messung

gestartet. Es wurde beobachtet, dass die Reflexe, die metallischen Nickel entsprechen ($2\theta = 44,2^\circ$, $51,5^\circ$, $75,7^\circ$), an Intensität zunehmen und somit die Präsenz von metallischem Nickel nachgewiesen werden konnte. Das erhaltene Diffraktogramm ist in Abbildung 29 (Kurve (d)) dargestellt. Ein weiterer Vergleich, der die Unterschiede zwischen nicht reduziertem und reduziertem Katalysator darstellt, ist in Abbildung 30 zu sehen. Einige Reflexe (u.a. bei $2\theta = 36,7^\circ$ und $52,5^\circ$) konnten anhand ihrer geringen Intensitäten nicht zugeordnet werden, es könnte sich um Wolframverbindungen wie z.B. W_2C oder WC handeln. Liang et al.^[154] publizierten über die Bildung von Wolframcarbiden bei Temperaturen von 650°C . Dies konnte allerdings nur in Präsenz von Nickel im Katalysator beobachtet werden, der die Bildungstemperatur der Carbide deutlich herabsetzt. Ohne Nickel-Zugabe entstehen W_2C und WC erst bei erhöhten ($>650^\circ\text{C}$) Temperaturen.^[118] Diese Untersuchungen decken sich mit den hier gemachten Beobachtungen, bei denen im ersten Schritt der Katalysatorpräparation nur reinphasiges W^0 gebildet wurde. Nach der zweiten Imprägnierung des W/AK-Katalysators mit Nickel und der nachfolgenden Reduktion mit Wasserstoff konnten neben W^0 die Phasen W_2C und WC identifiziert werden.

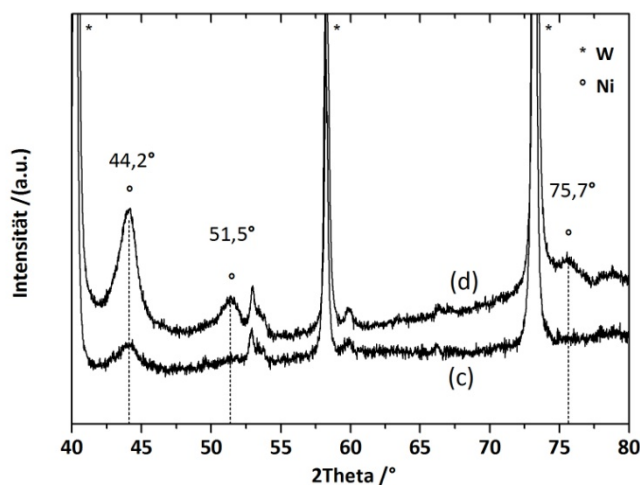


Abbildung 30 Detail der Röntgendiffraktogramme aus Abbildung 29 der Katalysatoren (c) Ni-W/AK und (d) in-situ reduzierter Ni-W/AK. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Zusätzlich wurde eine XRD-Messung von co-imprägniertem Ni-W/AK_coIW-Katalysator durchgeführt, wobei die Reflexe den Verbindungen WO_3 , Ni_2W_4C und W_2C zugeordnet werden konnten. Aufgrund der geringen Reflexe-Intensität handelte es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen Katalysator mit amorpher Phase. Somit ist die XRD-Methode nicht geeignet, genauere Aussagen über die Katalysatorstruktur zu treffen, das entsprechende Röntgendiffraktogramm ist dem Anhang (Abbildung A7) beigelegt. Nichtsdestotrotz konnte nachgewiesen werden, dass eine sequentielle Präparations-

methode einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung und Struktur der Katalysatoren haben kann, was sich u. a. auf die Katalysatoraktivität bei der Bildung von Polyolen während der Cellulose-Hydrogenolyse auswirkt.

In Abbildung 31 sind TEM-Aufnahmen des Ni-W/AK-Katalysators zu sehen, die bei unterschiedlichen Vergrößerungsstufen angefertigt wurden. Dabei konnte Wolfram sowohl in größeren Ausscheidungen (metallischer idiomorpher Einkristall) als auch als kleinere W-Partikeln in der Aktivkohle (dunklere Punkte) gefunden werden. Die EDX-Messungen wiesen neben Wolfram die Anwesenheit von Nickel nach.

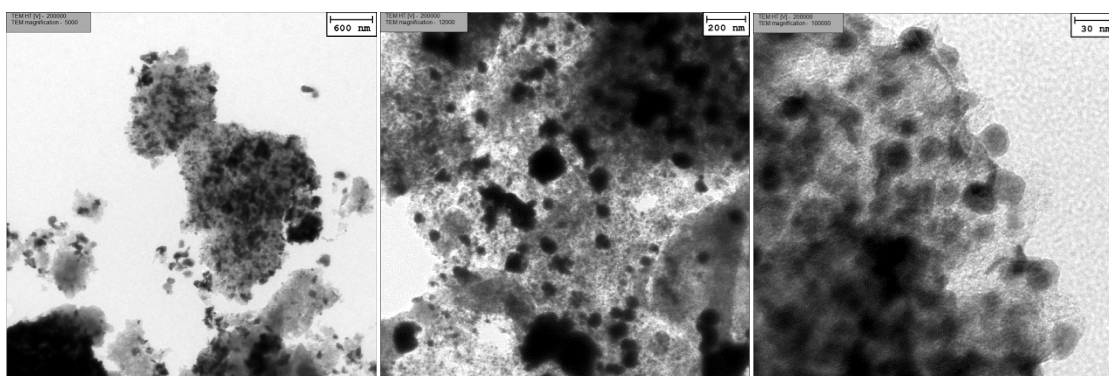


Abbildung 31 TEM-Aufnahmen von Ni-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen Vergrößerungsstufen. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Die temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) ist eine nicht-isotherme Analyseverfahren für die Untersuchung der Reduzierbarkeit und des thermischen Verhaltens von Katalysatoren. Die Katalysatorprobe wird dabei mit einer konstanten Aufheizrate und unter Durchströmung mit einem H_2/Ar Gasgemisch aufgeheizt und der Wasserstoffverbrauch mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Die erhaltenen Maxima in den Kurvenverläufen des Wasserstoffverbrauchs lassen sich durch das Auftreten bei charakteristischen Temperaturen unterschiedlichen Reduktionsprozessen zuordnen. Außerdem ist es möglich, die Wechselwirkungen des katalytisch aktiven Materials mit dem Trägermaterial zu untersuchen, oder bei bimetallic Katalysatoren die Funktion der Komponenten und die mögliche Bildung von Metalllegierungen zu bestimmen. Die zuvor bereits erwähnten Katalysatorsysteme (AK, W/AK, Ni/AK, Ni/AK+W/AK, Ni-W/AK-coIW und Ni-W/AK) wurden, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, mittels TPR-Messung charakterisiert. Die Auftragung der entsprechenden Detektorsignale über der Temperatur befindet sich in Abbildung 32.

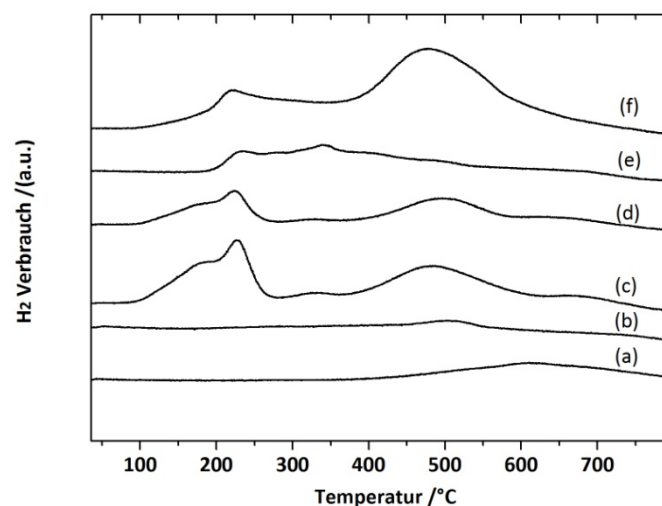


Abbildung 32 TPR-Profile von unterschiedlichen Katalysatoren: (a) AK, (b) W/AK, (c) Ni/AK, (d) Ni/AK+W/AK, (e) Ni-W/AK-coIW, (f) Ni-W/AK. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Die TPR-Kurve für Aktivkohle (Kurve (a)) zeigte einen breiten Peak mit einer niedrigen Intensität im Bereich von 470 bis 780 °C und ein Maximum bei 630 °C. Eine gleichzeitige MS-Messung der Abgase wies neben H₂ die Präsenz von CH₃ und CH₄ nach, was auf eine Methanisierung des Materials hindeutet. Ein sehr ähnlicher Verlauf wurde bei der TPR von W/AK beobachtet (Kurve (b)). Dass es außer der Aktivkohle-Methanisierung zu keinen weiteren Reduktionsprozessen während der Messung kam, wird durch die Ergebnisse der XRD-Analyse über den Nachweis nicht-reduzierbarer W⁰ Spezies unterstützt. Die TPR-Profile der nickelhaltigen Katalysatoren unterscheiden sich deutlich von den Nickel-freien. Die H₂-Aufnahme setzte dabei bereits bei ungefähr 130 °C ein und die Temperatur bei Erreichen des maximalen Reduktionssignals (T_{max}) lag bei 230 °C. Die Nickel-Katalysatoren wurden nach der Präparation passiviert, wobei eine Oxidschicht gebildet wurde. Der Fachliteratur kann entnommen werden, dass die Reduktion von NiO zu metallischem Ni bei der Reaktion mit H₂ bei Temperaturen um 220 °C abläuft.^[155] Dies bekräftigt die Zuordnung des ersten Signales zur Reduktion der Nickeloxid-Spezies zu metallischem Nickel. Das zweite Signal konnte im Bereich von 380 bis 630 °C mit T_{max}=480 °C beobachtet werden. Die kombinierte Nutzung eines Massenspektrometers für die Abgas-Analyse erlaubte die Identifizierung dieses Peaks als Methanisierungsreaktion des Kohlenstoffträgers. Das erhaltene TCD-Signal und die Ionensignale von CH₃ und CH₄ während der Messung des Ni-W/AK-Katalysators sind in Abbildung 33 zu sehen.

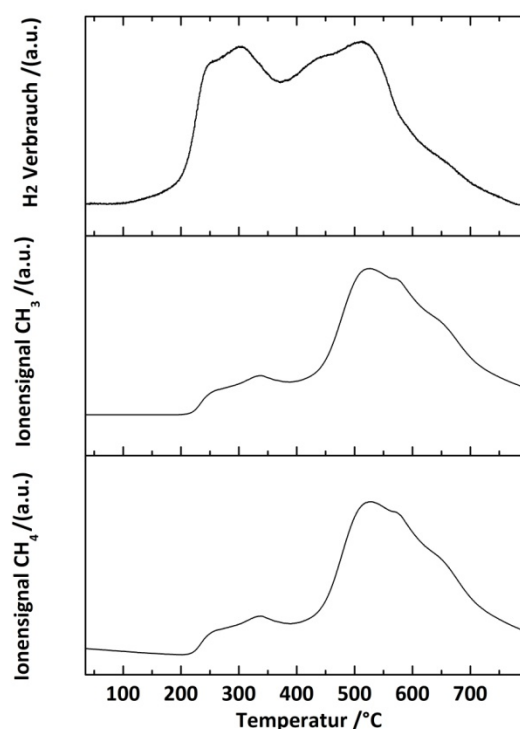


Abbildung 33 Wasserstoffverbrauch und Ionensignale von CH₃ und CH₄ gemessen während der TPR-Analyse des Ni-W/AK-Katalysators. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Wie erwartet, unterscheiden sich die TPR-Profile der Katalysatorsysteme Ni/AK und Ni/AK+W/AK kaum (Abbildung 32, Kurven (c) und (d)). Daher lässt sich eine Wechselwirkung zwischen Nickel und Wolfram im Falle der physikalischen Mischung ausschließen. Im Gegensatz dazu wurde bei der Reduktion des co-imprägnierten Katalysators ein gänzlich anderes thermisches Verhalten als bei den restlichen Nickel-Katalysatoren beobachtet. Das Signal mit einem breiten Plateau zwischen 200 und 400 °C zeichnete sich durch einen sehr geringen Wasserstoffverbrauch aus. Mit Bezug auf die XRD-Messungen des Ni-W/AK-coIW-Katalysators, in welchen neben der WO₃ Phase die Anwesenheit von Ni₂W₄C beobachtet wurde, konnte zusätzlich anhand der TPR-Ergebnisse festgestellt werden, dass die Co-IW-Imprägnierung zu Bildung einer Nickel-Wolfram-Phase führte. Der Verbrauch an Wasserstoff während der Reduktion des Ni-W/AK-Katalysators ist vergleichbar mit dem der Reduktion des Ni/AK-Katalysators, allerdings war die Intensität des ersten Peaks kleiner und die des zweiten Peaks größer. Eine mögliche Wechselwirkung zwischen Nickel und Wolfram, bzw. eine Bedeckung von aktiven Spezies könnten diesen Unterschied verursachen und zu einer geringeren Bildung von NiO bei der Präparation führen, was sich bei kleinerer Intensität des ersten TPR-Signales bemerkbar zeigte. Die TPR-Messungen bestätigten, dass die Präparationsmethode einen entscheidenden Einfluss auf die Reduzierbarkeit und Struktur der Katalysatoren besitzt und somit die katalytischen Eigenschaften

verändern kann. Nur im Fall der Cellulose-Hydrogenolyse mit dem Ni-W/AK-Katalysator konnte eine hohe Ausbeute an Polyolen erreicht werden.

Die CO-Chemisorptionsmessungen wurden durchgeführt, um Aussagen über der Anzahl sorptionsfähiger Zentren zu treffen sowie die Dispersität der Metall-Partikeln zu bestimmen. Tabelle 7 fasst die erhaltenen CO-Verbräuche, die berechneten Dispersitäten des Nickels sowie die mittlere Nickelpartikelgröße für die unterschiedlichen Katalysatorsysteme zusammen. Die Proben von Aktivkohle und W/AK chemisorbierten während der Messungen kein Kohlenmonoxid. Einen sehr hohen CO-Verbrauch ($\sim 1100 \mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$) zeigte der Katalysator Ni/AK. Die berechnete Dispersität des Nickels betrug 64 %, die daraus berechnete Nickel-Partikelgröße von 2 nm wies somit einen hochdispersen Nickelkatalysator nach. Die Katalysatorsysteme mit Wolfram konnten deutlich weniger CO Moleküle adsorbieren. Die berechneten Werte für die Ni-Dispersität konnten nicht als repräsentativ aufgefasst werden (Werte in Klammern in Tabelle 7), da es zu möglichen Wechselwirkungen/Bedeckung von Nickel und Wolfram kam.

Tabelle 7 CO-Verbrauch, Ni-Dispersität sowie Ni-Partikelgröße für unterschiedliche Katalysatorsysteme. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Katalysator	CO-Verbrauch $\mu\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1}$	Ni-Dispersität %	Ni-Partikelgröße nm
Aktivkohle	0,0	-	-
W/AK	0,0	-	-
Ni/AK	1097,9	64	2
Ni/AK+W/AK	201,5	(12) ^a	-
Ni-W/AK-coIW	81,9	(5) ^a	-
Ni-W/AK	56,7	(3) ^a	-

^a Mögliche Wechselwirkungen zwischen Ni und W (z.B. partielle Bedeckung der Partikeln).

Neben den aktiven Komponenten Nickel und Wolfram wurde auch der Einfluss der Trägermaterialien untersucht. Der Katalysator Ni-W/AK, der auf Basis der Aktivkohle Norit-Rox 0,8 hergestellt wurde, zeigte sehr hohe Ausbeuten bei der Umsetzung von Cellulose zu Polyolen. Demzufolge wurde die sequentielle IWI-Methode für weitere Katalysatorpräparationen genutzt, wobei andere Aktivkohleträger zum Einsatz kamen. Allerdings wurde darauf geachtet, dass für die Herstellung der Katalysatoren lediglich eine Siebfraktion der Aktivkohle von 0,063 bis 0,200 mm verwendet wurde. Es handelte sich um die Aktivkohlen Elorit, MRX, SX Plus und SX Ultra der Firma Cabot Company. Die unterschiedlichen Katalysatoren wurden mittels N_2 -Physisorption vermessen. Die entsprechenden Charakteristika dieser Katalysatoren sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Die entsprechenden Ergebnisse der mit diesen Katalysatoren durchgeführten Hydrogenolyse-Reaktionen sind in Abbildung 34 zu finden.

Tabelle 8 Charakteristika der aus verschiedenen Aktivkohlematerialien hergestellten Ni-W/AK-Katalysatoren. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃.

Aktivkohle	Typ	BET Oberfläche von Aktivkohle ^a m ² /g	Katalysator	Dubin-Raduskevich Oberfläche von Katalysator ^b m ² /g
Elorit	Extrudat	700	Ni-W/AK-E	424
MRX	Extrudat	850	Ni-W/AK-MRX	625
SX Plus	Pulver	1100	Ni-W/AK-SXP	604
SX Ultra	Pulver	1200	Ni-W/AK-SXU	630
Norit Rox 0.8	Extrudat	1225	Ni-W/AK-NR	619

^a Herstellerangaben.

^b Mittels N₂ Physisorption gemessene Werte.

Die Aktivkohle Norit Rox 0.8 wurde anhand ihrer hohen spezifischen Oberfläche (1225 m²/g) für die Herstellung des Standard-Katalysators Ni-W/AK-NR ausgewählt. Nach der Imprägnierung von Wolfram und Nickel sinkt die spezifische Oberfläche auf einen Wert von 619 m²/g ab. Die weiteren Katalysatoren, präpariert aus anderen Aktivkohle-Materialien, zeichnen sich durch spezifische Oberflächen aus, die in einem sehr ähnlichen Bereich liegen (Tabelle 8).

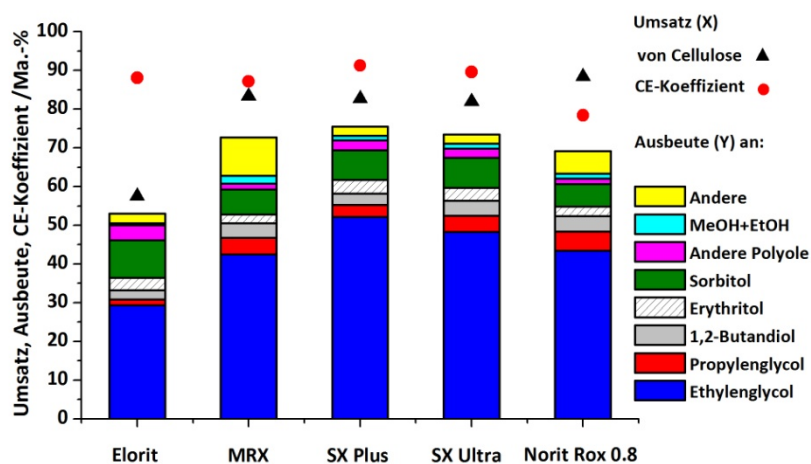


Abbildung 34 Hydrogenolyse von Cellulose mit Ni-W/AK-Katalysatoren präpariert auf Basis unterschiedlicher Aktivkohleträger. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃.

Die Umsätze von Cellulose lagen bei über 80 % für alle Katalysatoren, deren spezifische Oberfläche >500 m²/g betrug (MRX, SX Plus, SX Ultra und Norit Rox 0.8). Der Katalysator Ni-W/AK-E mit der spezifischen Oberfläche von ~424 m²/g hydrogenolysierte Cellulose mit einem niedrigeren Umsatz von

56 %. Ethylenglycol wurde bei allen Versuchen als Hauptprodukt mit Ausbeuten von >40 Ma.-% gebildet. Eine Ausnahme stellte die Reaktion mit dem auf Elorit-Aktivkohleträger präparierten Katalysator dar, bei dem die Ethylenglycol-Ausbeute nach drei Stunden Reaktionszeit ~30 Ma.-% betrug. Jedoch wurde bei dieser Reaktion eine hohe Gesamtselektivität hin zu Polyolen (87 Ma.-%) erreicht.

Eine sehr gute Performance und Verbesserung im Hinblick auf die Bildung von Polyolen im Vergleich zum Standard-Katalysator Ni-W/AK-NR wurde bei der Cellulose-Hydrogenolyse mit den Katalysatoren Ni-W/AK-SXU und Ni-W/AK-SXP erreicht. Anders als im Fall des Umsatzes ließ sich hier keine Korrelation zwischen der Polyol-Bildung und der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren ableiten, wonach andere Faktoren die Reaktionen beeinflussten. Wie in Tabelle 8 angegeben, handelte es sich um verschiedene pulverförmige und Extrudat-Aktivkohlen, die durch unterschiedliche Herstellungsprozesse gewonnen wurden (Elorit und MRX: Gasaktivierung; SX Plus, SX Ultra und Norit Rox 0.8: Gasaktivierung und Säurebehandlung). Die unterschiedlichen Herstellungsverfahren verursachen Unterschiede bei den Oberflächeneigenschaften (z.B. diverse funktionelle Gruppen), die offensichtlich eine Rolle bei der Bildung der gewünschten Polyole spielen. Anhand der in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse wurde neben dem Standardträger Norit Rox 0.8 auch die Aktivkohle SX Ultra als ein geeigneter Träger für die Katalysator-Herstellung identifiziert, da auf SX Ultra präparierte Katalysatoren zeigten neben der hohen Aktivität auch eine hohe Polyol-Selektivität bei der Cellulose-Hydrogenolyse

4.2.2. Untersuchung des Katalysatorsystems Ru-W/AK

Neben Nickel-haltigen Katalysatoren wurden auch die folgenden Ruthenium-Katalysatoren eingesetzt und untersucht: Ru/AK, physikalische Mischung von Ru/AK+W/AK, co-impregnierter Ru-W/AK-coIW und als Standardkatalysator der in zwei IWI-Schritten präparierte Ru-W/AK. Für die Präparation aller genannten Katalysatoren wurde hierbei die Aktivkohle Norit Rox 0.8 als Trägermaterial verwendet. Die Ergebnisse der Cellulose-Umsetzungsversuche sind in Abbildung 35 gezeigt.

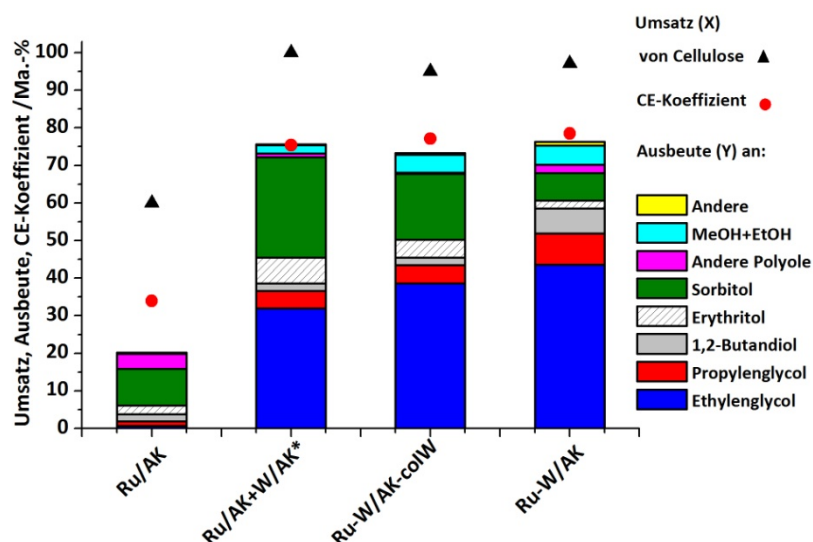


Abbildung 35 Umsatz von Cellulose, Ausbeuten von Produkten sowie die CE-Koeffizienten für die Cellulose-Umsetzung mit Hilfe von verschiedenen Katalysatorsystemen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. *- Es wurde physikalische Mischung aus 0,5 g Ru/AK und 0,5 g W/AK-Katalysator eingesetzt. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Bereits für den ersten Reaktionslauf mit monometallischem Ru/AK-Katalysator konnten die Ausbeute an erwünschten Produkten auf 19,8 Ma.-% gesteigert werden. Außerdem wurde im Vergleich zum monometallischen Ni/AK-Katalysator die Bildung von Ketonen unterdrückt. Im Fall des Ni/AK-Katalysators betrug die Polyol-Ausbeute nur ca. 5 Ma.-% und die Ausbeute an Ketonen lag bei 21 Ma.-%. Die wesentlichen Unterschiede stellte die Produktion von langkettigen Zuckeralkoholen dar, da es zu einer Zunahme der Konzentrationen von Sorbitol und Erythritol unter Einsatz des Ruthenium-Katalysators kam. Über den positiven Einfluss von Ruthenium auf die katalytischen Eigenschaften bezüglich der Bildung von Zuckeralkoholen aus Cellulose wurde in der Vergangenheit bereits von mehreren wissenschaftlichen Gruppen berichtet.^{[112], [114], [156], [157]}

Die Katalysatorsysteme bestehend aus den beiden aktiven Spezies Ruthenium und Wolfram zeigten ein deutlich anderes Verhalten als vergleichbare Systeme mit Nickel. Während die physikalische Mischung von Ni/AK und W/AK, sowie der co-imprägnierte Ni-W/AK-coIW-Katalysator die Cellulose in unerwünschte Ketone umwandelte und nur geringe Polyol-Ausbeuten detektiert werden konnten, zeigten die gleichen Katalysatoren auf Basis von Ruthenium deutlich höhere Gesamtausbeuten an Polyolen (vergleichbar zu 2xIWI-Schritt Ru-W/AK-Katalysator).

Die Cellulose-Umsätze waren für alle drei Versuchsreihen sehr hoch (>95 %), was auf die Anwesenheit der Wolframspezies zurückzuführen ist. Analog den Erklärungen im vorherigen Kapitel über Nickel-haltige Katalysatorsysteme konnte der relativ geringe Aktivitätsrückgang für Ru-W/AK-coIW und Ru-W/AK im Vergleich zur physikalischen Mischung von Ru/AK und W/AK mit einer partiellen Bedeckung der W-Partikeln an der Katalysatoroberfläche mit Ruthenium-Atomen begründet

werden. Obwohl die Gesamtausbeute an Polyolen in einem sehr ähnlichen Bereich lag (Ru/AK+W/AK: 73 Ma.-%, Ru-W/AK-coIW: 68 Ma.-%, Ru/W/AK: 70 Ma.-%), konnten Unterschiede in den Produktverteilungsspektren beobachtet werden. Bei der Umsetzung von Cellulose mittels der physikalischen Katalysatormischung konnte neben der Ethylenglycol-Ausbeute von 32 Ma.-% eine vergleichbar hohe Menge an Sorbitol (27 Ma.-%) gebildet werden. Dies änderte sich für den Ru-W/AK-coIW- und Ru-W/AK-Katalysator. Es wurde stets mehr Ethylenglycol und weniger Sorbitol produziert. So konnte im Fall des Katalysators, der in zwei nacheinander folgenden IWI-Schritten präpariert wurde, ca. 43,5 Ma.-% Ethylenglycol und nur 7,3 Ma.-% Sorbitol identifiziert werden. Außerdem wurde eine Zunahme der Konzentration an weiteren kurzkettigen Polyolen wie Propylenglycol und 1,2-Butandiol beobachtet. Bezüglich der Produktverteilungen von Polyolen lässt sich ableiten, dass der engere Kontakt der beiden Aktivspezies (Ru und W), der durch das gemeinsame Aufbringen auf Aktivkohlepartikeln gewährleistet wurde, eine bevorzugte Hydrogenolyse zu kurzkettigen C2-C4 Polyolen zur Folge hatte. Das Katalysatorsystem bestehend aus physikalischer Mischung der einzelnen monometallischen Katalysatoren förderte die Bildung langkettiger C5 und C6 Zuckeralkohole.

Obwohl sehr hohe Polyol-Ausbeuten mit allen drei getesteten Katalysatorsystemen bestehend aus Ruthenium- und Wolfram-Spezies für die Cellulose-Umsetzung erzielt wurden und somit eine vielversprechende Möglichkeit für die Herstellung dieser Chemikalien darstellen, wurden die in dieser Arbeit weiter untersuchten Katalysatoren mit der sequentiellen, d.h. in zwei IWI-Schritten ablaufenden Präparationsmethode, hergestellt. Der Grund dafür ist zum einen die Tatsache, dass während der Reaktion mit dem Katalysator Ru-W/AK Ethylenglycol mit der höchsten Selektivität im Vergleich zu den mittels Ru/AK+W/AK und Ru-W/AK-coIW katalysierten Reaktionen produziert werden konnte. Zum anderen wurde im Falle der Nickel-haltigen Katalysatoren für die Cellulose-Hydrogenolyse nur mit in zwei IWI-Schritten präpariertem Ni-W/AK-Katalysator eine hohe Menge an Polyolen gebildet und legt somit den Schluss nahe, diese Methode für die Präparation der Nickel-Katalysatoren zu verwenden. Um mögliche Unterschiede in der katalytischen Wirkung, verursacht durch abweichende Herstellungsprozesse auszublenden, wurde nur die oben erwähnte Standard-Präparationsmethode verwendet.

4.3. Untersuchung und Analyse des Reaktionsnetzwerkes der Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren

Im Allgemeinen kann bei der Umsetzung von Cellulose eine Vielzahl an diversen Produkten entstehen. Die Produktverteilung der hydrolytischen Hydrierung bzw. der Hydrogenolyse von Cellulose unter hydrothermalen Bedingungen hängt dabei stark von den Reaktionsbedingungen sowie von der Art des eingesetzten Katalysators ab. Bei der systematischen Untersuchung der Hydrogenolyse von Cellulose

mit Hilfe von unterschiedlichen Katalysatoren, die in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden, konnten bestimmte Abhängigkeiten beobachtet werden. Aufgrund dieser Ergebnisse lassen sich folgende Erkenntnisse über die Funktion der einzelnen Katalysatorkomponenten festhalten:

- **Nickel** bzw. **Ruthenium** haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Hydrierungsreaktionen. Für die Nickelkatalysatoren war eine in-situ Reduktion mit H_2 bei $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ erforderlich, um das vorliegende Nickeloxid in Ni^0 zu überführen. Diese Aktivierung war bei der Verwendung der Ruthenium-haltigen Katalysatoren nicht notwendig. Die Reduktionstemperatur von Rutheniumoxid befindet sich bei ca. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und somit findet der Reduktionsprozess bereits während der Aufheizphase auf die Reaktionstemperatur statt.
- **Wolfram** besitzt eine hohe Aktivität für die Hydrolyse und Spaltungsreaktionen, was sich zum Einen an dem hohen Cellulose-Umsatz und zum Anderen an der hohen Anzahl an kurzkettigen Produkten erkennen lässt (C-O und C-C Hydrogenolyse). Wolfram liegt vor der Reaktion vor allem als nicht-reduzierbares W^0 vor und nur kleine Anteile konnten anderen Phasen wie WO_3 , WC oder W_2C zugeordnet werden. Allerdings ist nicht bekannt, in welcher Form Wolfram als „reale aktive Spezies“ die Reaktionen katalysiert.
- **Aktivkohle** ist unter den angewendeten hydrothermalen Reaktionsbedingungen stabil und somit ein geeigneter Katalysatorträger für solche Reaktionen wie sie die Hydrogenolyse von Cellulose darstellt. Zudem bietet sie dank der hohen spezifischen Oberfläche sowie seiner hochporösen Struktur als Trägermaterial die Möglichkeit, Katalysatoren mit hoher Dispersität bzgl. der Aktivkomponente und somit mit einer großen aktiven Oberfläche herzustellen.

Ein besseres Verständnis über die katalytische Wirkungsweise der Katalysatoren und die damit verbundenen auftretenden Reaktionswege ermöglicht es, unerwünschte Degradations- und Nebenreaktionen zu vermeiden und die Ausbeute an Wunschprodukten zu steigern. Bevor Rückschlüsse über den komplexen Reaktionsablauf der Cellulose-Hydrogenolyse gezogen werden konnten, wurden zusätzliche Versuchsreihen mit Modellschubstanzen wie Cellobiose, Glucose, Fructose, Xylose und Sorbitol unter Einsatz des Ru-W/AK-Katalysators durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen entsprachen den in dieser Arbeit gewählten Standardreaktionsbedingungen (d.h.: $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, 65 bar Wasserstoff (bei Reaktionstemperatur), 1000 rpm). Für die Reaktionen wurde immer 0,5 g Katalysator und 100 g Wasser im Batch-Autoklaven eingesetzt und die Edukt-Lösung mit einer Konzentration von $0,14\text{ mol L}^{-1}$ dem Reaktor mit Hilfe einer HPLC-Pumpe kontinuierlich zugeführt (Dosierung 60 mL h^{-1}). Da bei der Hydrogenolyse von Cellulose dieses Biopolymer bis zu Cellobiose und Glucose langsam im Laufe der Reaktion depolymerisiert und hydrolysiert wird, wurde eine kontinuierliche Zuführung der Rohstoffe (siehe Tabelle 9) gewählt, um sich den Bedingungen der Cellulose-Hydrogenolyse anzunähern. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9 Hydrogenolyse von unterschiedlichen Modellschubstanzen mit Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 0,14 mol L⁻¹ Edukt-Lösung (Dosierung: 60 mL h⁻¹), 0,5 g Katalysator und 100 g Wasser im Reaktor vor der Reaktion, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Substrat	Umsatz %	Ausbeute /Ma.-%										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cellobiose	>99	1,8	3,0	56,9	4,8	0,0	3,2	0,4	0,0	0,0	25,1	0,4
Glucose	>99	1,5	2,4	56,8	4,5	0,0	2,4	1,3	0,4	0,0	24,4	0,3
Fructose	>99	2,3	0,7	7,6	53,9	26,1	0,3	0,3	0,0	0,0	3,6	0,4
Xylose	>99	2,9	4,1	34,5	10,9	21,2	0,2	0,0	0,0	21,5	0,0	0,6
Sorbitol	<3	0,1	0,1	1,1	0,9	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	-	0,3
Cellulose*	90	1,3	0,6	34,2	4,2	0,5	3,5	0,5	5,2	0,1	18,5	0,2

1- Methanol, 2- Ethanol, 3- Ethylenglycol, 4- Propylenglycol, 5- Glycerol, 6- 1,2-Butandiol, 7- 1,2-Hexandiol, 8- Erythritol, 9- Xylitol, 10- Sorbitol, 11- Hydroxyacetone. * - In dem Versuch wurde 5 g Cellulose mit 0,5 g Katalysator und 100 g Wasser im Reaktor gegeben und die Reaktion gestartet.

Unabhängig von der Art des eingesetzten Substrats konnte bei nahezu jedem Versuch Vollumsatz erreicht werden. Eine Ausnahme stellte nur die Reaktion von Sorbitol dar. Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass Sorbitol unter den gewählten Reaktionsbedingungen relativ stabil war und kaum weiter abreagierte. Die Produktverteilungen, die nach der Cellobiose- und der Glucose-Hydrogenolyse erhalten wurden, unterschieden sich kaum voneinander. Als Hauptprodukt wurde Ethylenglycol mit einer Ausbeute von ~57 Ma.-% gebildet. Zusätzlich wurden geringe Mengen anderer C1-C4-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propylenglycol, Glycerol sowie 1,2-Butandiol gefunden. Zudem wurden hohe Mengen an Sorbitol (~25 Ma.-%) erhalten. Dies deutete darauf hin, dass die C-C-Hydrogenolyse schneller verlief als die C-O-Hydrogenolyse, wonach sich mehr kurzkettige Polyole gebildet haben. Bei der Hydrogenolyse von Fructose mit dem Ru-W/AK-Katalysator wurden ebenfalls die gleichen Produkte detektiert, jedoch unterschieden sich die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten signifikant. Als Hauptreaktionspfad ergab sich die Bildung von Propylenglycol gefolgt von Glycerol. Die Gesamtausbeute der zwei Komponente lag bei 80 Ma.-%. Fructose wurde zwar auch in Ethylenglycol umgewandelt, die Ausbeute war aber deutlich geringer (8 Ma.-%) als bei der Umsetzung von Glucose und Cellobiose. Die kleine Menge an Sorbitol und anderen C5-C6 Substanzen deutete darauf hin, dass die Fructose mit dem heterogenen Katalysator bei den verwendeten Reaktionsbedingungen leichter die C-C-Spaltungsreaktionen als die C-O-Hydrogenolyse katalysiert. Aus Xylose konnten sowohl kurzkettige Polyole (Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerol, 1,2-Butandiol) als auch einfache Alkohole (Methanol und Ethanol) mit einer Gesamtausbeute von 74 Ma.-% sowie der C5-Zuckeralkohol Xylitol (Ausbeute 22 Ma.-%) produziert werden.

Für Saccharide ist bekannt, dass diese in sub- und superkritischem Wasser verschiedene Reaktionen wie Hydrolyse, Retro-Aldol-Kondensation, Keto-Enol-Tautomerie und Dehydrierung eingehen.^{[158], [159]}

Antal et al.^[160] konnten zeigen, dass Glucose-Moleküle sich bevorzugt via Retro-Aldol-Kondensation in Glycolaldehyd und Erythrose zersetzen, wenn die Dichte von Wasser niedriger als bei Normalbedingungen ist. Dies kann bei Reaktionsbedingungen, die hinsichtlich Wasser überkritisch sind ($T > 374\text{ °C}$, $p > 221\text{ bar}$), sogar ohne Katalysator ablaufen. Außerdem wurde nachgewiesen, dass die Erythrose auch Retro-Aldol-kondensiert werden konnte, wobei zwei weitere Glycolaldehyd-Moleküle gebildet wurden. In dieser Arbeit wurden zwar nicht die Temperaturen und Drücke, die für überkritisches Wasser notwendig sind, erreicht, allerdings wurde eben auch ein heterogener Katalysator (Ru-W/AK) für die Reaktionen eingesetzt. In vorherigem Kapitel konnte bereits eine spaltende Funktion (Wolframspezies) sowie eine hydrierende Funktion (Rutheniumspezies) des Katalysators nachgewiesen werden. So konnten aufgrund der Anwesenheit des Katalysators und der Tatsache, dass sich bei der Temperatur von 220 °C und 65 bar Wasserstoffatmosphäre die Wassereigenschaften im Vergleich zu Normalbedingungen (d.h. Raumtemperatur und Normaldruck) aufgrund der stärkeren Autoprotolyse des Wassers drastisch ändern^[90], die Retro-Aldol-Kondensationsreaktionen durchaus auftreten und die Glucose dabei in Glycolaldehyd-Molekülen spalten. Diese wurden anschließend unter hydrierenden Bedingungen zu Ethylenglycol umgewandelt. Bei der Cellobiose-Umsetzung muss zunächst das Molekül (Dimer der Glucose) entweder an der Stelle der glykosidischen Bindung in zwei Glucose-Moleküle hydrolysiert oder auf dem reduzierenden Ende via Retro-Aldol-Kondensation unter nacheinander folgender dreifacher Abspaltung von Glyceraldehyd zuerst in Glucosyl-Erythrose, dann in Glucosyl-Glycolaldehyd und anschließend in Glucose überführt werden.^[158] Weiterhin kann der gleiche Reaktionsmechanismus wie oben beschrieben auch für die Glucose-Umsetzung ablaufen. Die Bildung von Sorbitol läuft über eine direkte Hydrierung der Glucose ohne C-C-Bindungsspaltung ab. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte die beobachtete Ähnlichkeit der erhaltenen Produktspektren der Hydrogenolyse von Cellobiose und Glucose für den Ru-W/AK-Katalysator erklärt werden.

Anders als bei der bereits erwähnten Glucose- bzw. Cellobiose-Hydrogenolyse, entsteht via Retro-Aldol-Kondensation Glyceraldehyd und Dihydroxyaceton aus Fructose.^[159] Diese Produkte werden in Anwesenheit von Ru-W/AK an den aktiven Rutheniumspezies zu Glycerol hydriert. Jedoch konnte in deutlich größeren Mengen Propylenglycol detektiert werden, das aus 1-Hydroxy-2-Propanon (Hydroxyaceton) gebildet wurde. Da Glucose, durch Isomerisierung in Fructose, und Fructose wiederum in Glucose übergehen kann, befinden sich nach dem Beenden der Reaktionen beide Produkte in der Lösung, jedoch durchaus mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Die Umsetzung von Xylose spielt für die Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes der Cellulose-Hydrogenolyse eine untergeordnete Rolle, da sie kaum ausgehend von diesem C5-Zuckeralkohol aus den Glucose-Einheiten der Cellulose gebildet werden konnte. Allerdings ist Xylose einer der Hauptbestandteile von Hemicellulose, die sich wiederum in Lignocellulose befindet. Da in dieser Arbeit

auch Lignocellulose mit dem Ru-W/AK-Katalysator eingesetzt wurde, ist die Kenntnis über mögliche Produkte der Xylose-Hydrogenolyse von Vorteil.

Anhand der bereits beschriebenen Experimente mit unterschiedlichen Sacchariden als Substrat sowie der für die Katalysatorentwicklung durchgeführten Versuche mit Cellulose konnte das Reaktionsnetzwerk der Hydrogenolyse von Cellulose mit Hilfe eines heterogenen Ru-W/AK- (bzw. Ni-W/AK-) Katalysators unter hydrothermalen Bedingungen (wässrige Lösung, 220 °C, 65 bar H₂) aufgestellt werden. Dieses Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 36 mit den Hauptreaktionspfaden dargestellt. Die Reaktionspfade der Produkte, die lediglich mit geringer Konzentration gebildet wurden, sind der Übersicht halber nicht abgebildet. Im Allgemeinen lassen sich die auftretende Reaktionen in folgende Kategorien unterteilen: (a) Hydrolyse von Cellulose, (b) Retro-Aldol-Kondensationen von Glucose und anderen Zuckern und (c) Hydrierungs-Reaktionen sowie (d) Zersetzungs-/Degradations-Reaktionen.

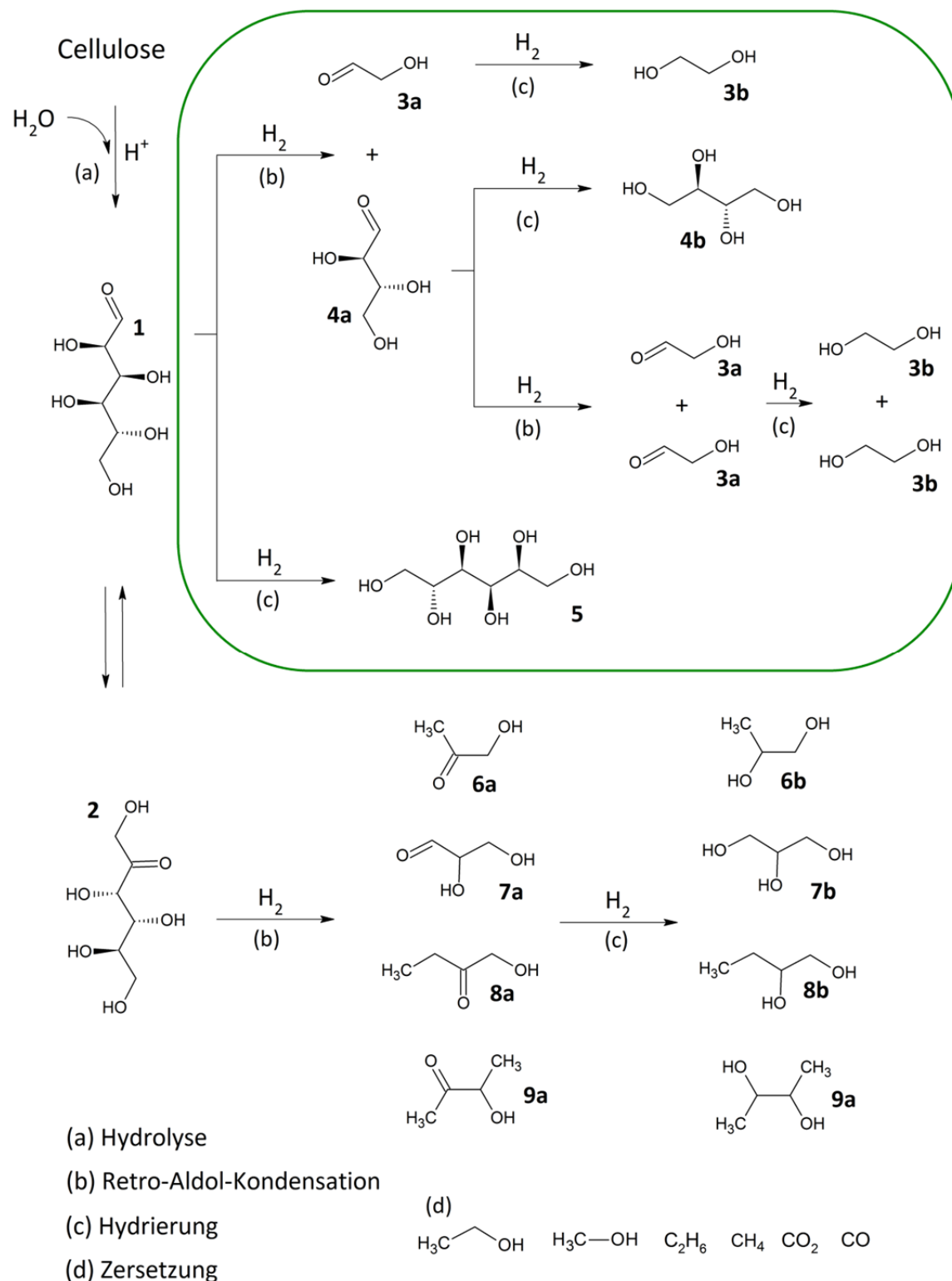


Abbildung 36 Vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrogenolyse von Cellulose mit Hilfe von heterogenem Ru-W/AK- (bzw. Ni-W/AK-) Katalysator unter hydrothermalen Bedingungen (wässrige Lösung, 220 °C, 65 bar H_2 -Atmosphäre) unter Entstehung von Glucose **1**, Fructose **2**, Glycolaldehyd **3a**, Ethylenglykol **3b**, Erythrose **4a**, Erythritol **4b**, Sorbitol **5**, 1-Hydroxy-2-Propanon **6a**, Propylenglykol **6b**, Glyceraldehyd **7a**, Glycerol **7b**, 1-Hydroxy-2-Butanon **8a**, 1,2-Butandiol **8b**, 3-Hydroxy-2-Butanon **9a**, 2,3-Butandiol **9b**. Die Entstehung anderer Produkte wie Essigsäure, Lävulinsäure ist im Schema nicht abgebildet, da nur Spuren dieser Verbindungen gefunden wurden. In dem grünen Rahmen sind die Hauptreaktionen dargestellt.

Im ersten Schritt wird die Cellulose in Oligomere und Glucose-Einheiten hydrolysiert. Diese Reaktion wird von H^+ -Ionen katalysiert, die bei der Autoprotolyse von Wasser unter den gewählten Reaktionsbedingungen (220 °C, 65 bar H_2) in-situ entstehen.^{[90], [75]} Die Wolframspezies, die für die C-C- und C-O-Bindungsspaltungen verantwortlich sind und nachweislich einen sauren Charakter besitzen (NH_3 -TPD-Analyse, Ru-W/AK: 1,157 mmol g^{-1} , Ru/AK: 0,098 mmol g^{-1}), partizipieren auch bei der typisch Säure-katalysierten Hydrolyse-Reaktion. Eine Isomerisierung der Glucose unter Fructose-Bildung ist ebenfalls sehr wahrscheinlich. In Anwesenheit von Wolfram kann Glucose (oder auch Fructose) durch Retro-Aldol-Kondensation in kurzkettigen Aldehyde und Ketone (z.B. Glycolaldehyd, Glyceraldehyd, 1-Hydroxy-2-Propanon, 1-Hydroxy-2-Butanon, 3-Hydroxy-2-Butanon) überführt werden. Dabei ist einer der am häufigsten ablaufenden Reaktionswege die Spaltung der Glucose in Glycolaldehyd und Erythrose. Erythrose kann weiter Retro-Aldol-kondensiert werden, wobei zwei Glycolaldehyd-Moleküle entstehen. Aus der Fructose werden Glycolaldehyd sowie andere Aldehyde und Ketone gebildet und durch die Ruthenium- bzw. Nickel-Spezies unter Bildung der erwünschten kurzkettigen Polyole letztlich hydriert. So wird aus Glycolaldehyd Ethylenglycol, aus 1-Hydroxy-2-Propanon Propylenglycol oder aus 1-Hydroxy-2-Butanon 1,2-Butandiol produziert.

Neben der Reaktionsroute, die aus drei Schritten (Hydrolyse, Retro-Aldol-Kondensation, Hydrierung) besteht, können die Zucker Glucose und Erythrose durch die direkte Hydrierung in Zuckeralkohole wie Sorbitol und Erythritol umgesetzt werden.

Als Degradationsprodukte der kompletten Hydrogenolyse werden einfache Alkohole (Methanol und Ethanol) sowie gasförmige Verbindungen wie Methan, Ethan und in Spuren auch CO und CO_2 gebildet.

4.4. Untersuchung der Einflüsse unterschiedlicher Parameter auf die Cellulose-Hydrogenolyse mittels Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren

In den folgenden Kapiteln werden unterschiedliche Aspekte der Cellulose-Hydrogenolyse untersucht und der Einfluss auf die Produktverteilung und den Cellulose-Umsatz diskutiert. Dabei wurde der Anteil der Aktivkomponenten und die eingesetzte Menge der Katalysatoren (d.h. Variation des Verhältnisses von Cellulose zu Katalysator) variiert. Außerdem wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um die optimalen Reaktionsbedingungen (Temperatur, H_2 -Druck) für die Hydrogenolyse von Cellulose mit Hilfe von heterogenen Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren zu ermitteln.

4.4.1. Einfluss des Aktivkomponenten-Anteils der Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK auf die Hydrogenolyse von Cellulose

Die Funktion der Katalysator-Komponenten und deren katalytische Wirkung auf einzelne Reaktionsschritte der Hydrogenolyse von Cellulose zu Polyolen wurde bereits in Kapitel 4.2 vorgestellt. Um die Auswirkungen von unterschiedlichen Anteilen an Aktivkomponenten auf die Aktivität der Katalysatoren und die Produktspektren zu untersuchen, wurden zunächst Katalysatoren mit variierendem Zweitmetall-Anteil (M= Ni oder Ru) präpariert und für die Hydrogenolyse von Cellulose eingesetzt. Dabei kam die Aktivkohle Norit Rox 0.8 standardmäßig für die Herstellung der Katalysatoren zum Einsatz. In einem ersten Schritt wurde dabei Wolfram auf dem Aktivkohle-Träger aufgebracht. Die Dotierung in diesem W/AK-Katalysator betrug 40 Ma.-% bezüglich WO_3 . Im zweiten Präparationsschritt wurden die Katalysatoren mit der wässrigen Zweitmetall-Lösung imprägniert, wobei der Nickel-Anteil im Bereich zwischen 1,00-10,00 Ma.-% für den Ni-W/AK-Katalysator (Abbildung 37) und der Ruthenium-Anteil zwischen 1,50-8,00 Ma.-% für den Ru-W/AK-Katalysator (Abbildung 38) variiert wurde. Wie aus den beiden Abbildungen hervorgeht, besitzt die Menge an eingesetztem Zweitmetall einen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilungen sowohl für Nickel als auch für Ruthenium.

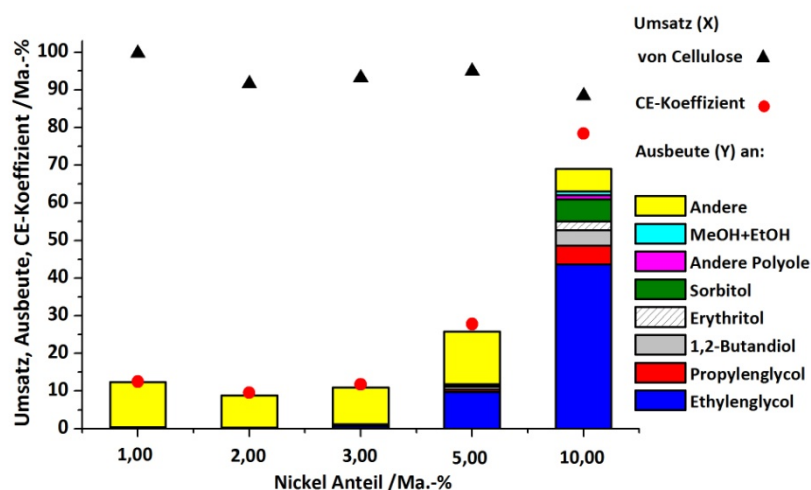


Abbildung 37 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK-Katalysatoren präpariert mit unterschiedlichen Nickel-Anteilen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H_2 -Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Mit zunehmendem Nickel-Anteil konnte eine steigende Tendenz der Polyol-Ausbeute beobachtet werden. Unterhalb des Nickel-Gehaltes von 3 Ma.-% konnten nur Spuren an Polyolen

(Ausbeute < 1 Ma.-%) nachgewiesen werden. Der Katalysator mit 5 Ma.-% zeigte eine Gesamtausbeute an Polyolen von ~11 Ma.-%, die auf 62 Ma.-% bei 10 Ma.-% Nickelgehalt anstieg.

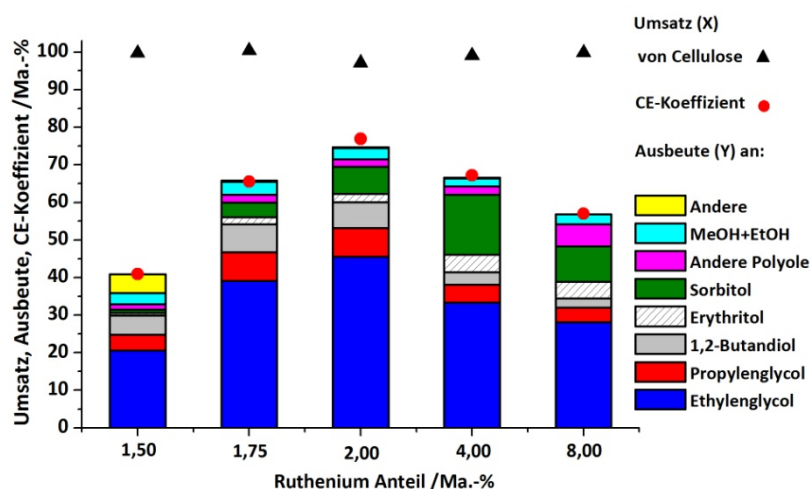


Abbildung 38 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysatoren präpariert mit unterschiedlichen Ruthenium-Anteilen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Die Versuchsreihen mit Ruthenium als zweiter Aktivkomponente zeigten bereits bei einem Ru-Gehalt von nur 1,5 Ma.-% eine relativ hohe Polyol-Ausbeute (33 Ma.-%). Ein Maximum für die Ausbeute an Polyolen von 71 Ma.-% wurde bei einem Ruthenium-Anteil von 2 Ma.-% erreicht, eine weitere Erhöhung der Ru-Menge verursachte eine Abnahme an Polyolen. In der Literatur wurde berichtet, dass Ruthenium die Zersetzung von Zuckeralkoholen in niedermolekulare Bestandteile und gasförmige Produkte wie CH₄ und CO₂ katalysiert.^{[148], [161]} Eine Steigerung des Ruthenium-Anteils erhöht die vorhandene Anzahl an Aktivzentren und ermöglicht somit die weitere Abreaktion der Polyole. Für die Bestätigung der erhöhten Bildung von gasförmigen Produkten wäre es notwendig, die Gasphase zu analysieren. Um zu überprüfen, ob bei den Nickelkatalysatoren auch ein abnehmender Trend für die Ausbeute an Polyolen wie bei den hochdotierten Ruthenium-haltigen Katalysatoren auch auftreten würde, müssten Katalysatoren mit größeren Ni-Gehalten präpariert und untersucht werden.

Anders als bei der Produkt-Bildung wirkt das Zweitmetall-Gehalt kaum auf den Cellulose-Umsatz ein. Nur für die Nickel-haltigen Katalysatoren konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Nickel-Anteil der Umsatz von Cellulose leicht absinkt. Dabei sollte bedacht werden, dass sich bei der Variation des Zweitmetall-Anteiles automatisch das atomare Verhältnis von Wolfram zu Zweitmetall verändern. Da Wolfram eine große Rolle für die Hydrolyse- und Retro-Aldol-Kondensations-Reaktion spielt, kann es zu einer parallelen Wirkung auf den Cellulose-Umsatz und die Produktverteilung kommen. Um diese Zusammenhänge mit einzubeziehen, sind die Gesamtausbeuten an Polyolen und die Cellulose-Umsätze

in Abhängigkeit der atomaren Verhältnisse der Katalysatoraktivkomponenten (Ni/W und Ru/W) für beide Katalysatorsysteme in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt. Zusätzlich wurde die Ausbeute der Hauptprodukte Ethylenglycol und Sorbitol in den Graphen abgebildet. Die Kenntnis über die Bildung dieser Moleküle als Funktion des M/W-Atomverhältnisses ist von großer Bedeutung für die Auswahl der optimalen Zusammensetzung und Präparationsmethode der Katalysatoren.

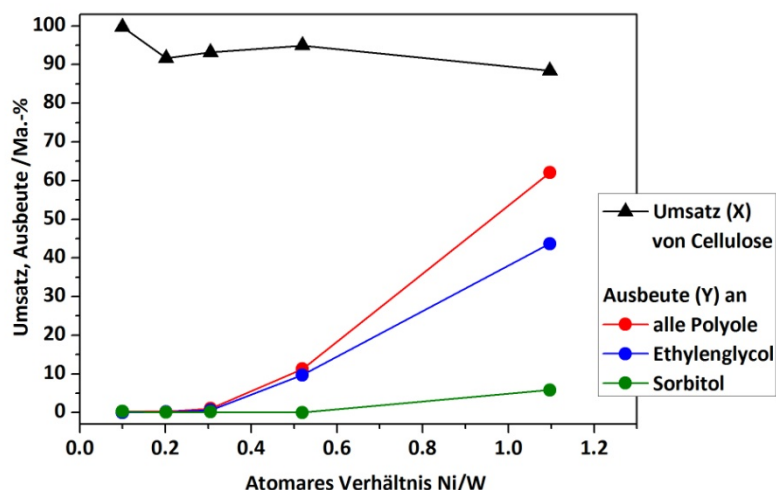


Abbildung 39 Abhängigkeit des Cellulose-Umsatzes und der Ausbeuten an Polyolen vom Verhältnis der zwei Aktivkomponenten Nickel und Wolfram für die Hydrogenolyse mittels Ni-W/AK-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

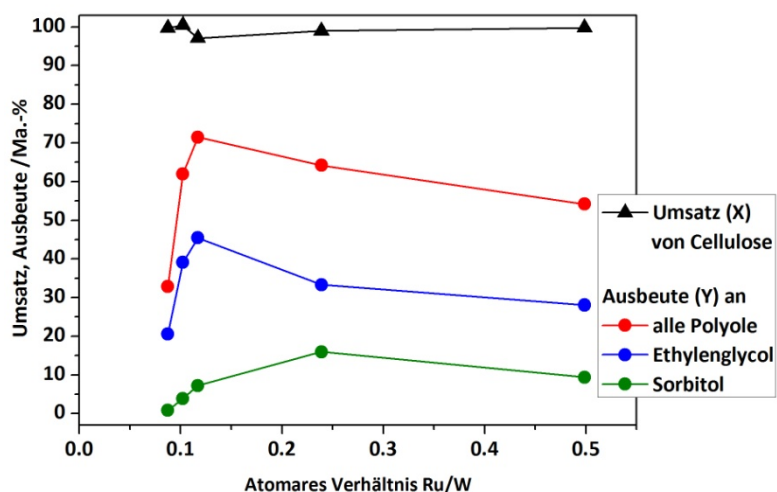


Abbildung 40 Abhängigkeit des Cellulose-Umsatzes und der Ausbeuten an Polyolen vom Verhältnis der zwei Aktivkomponente Ruthenium und Wolfram für die Hydrogenolyse mittels Ru-W/AK-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Es konnte beobachtet werden, dass bei steigendem M/W-Atomverhältnis der Cellulose-Umsatz leicht sinkt, was auf eine erhöhte Wechselwirkung zwischen Zweitmetall- und Wolfram-Spezies wie z.B. durch eine partielle Bedeckung von Wolfram-Spezies mit Zweitmetall-Atomen hindeutet. Bei der Bildung von Polyolen handelt es sich um ein relativ komplexes Reaktionssystem, bei dem mehrere Folgereaktionen wie die Retro-Aldol-Kondensation, die durch Wolfram-Spezies katalysiert wird und Hydrierungsreaktionen, die durch Ruthenium- bzw. Nickel-Spezies katalysiert werden, auftreten. Das optimale Verhältnis von Zweitmetall zu Wolfram spielt dann eine entscheidende Rolle auf die Produktverteilung.

Es konnte beispielsweise gezeigt werden, dass ein Maximum an Ethylenglycol bei einem Ni/W Verhältnis von 1,1 und einem Ru/W Verhältnis von 0,11 erreicht wurde. Wang und Zhang^[162] berichteten über ähnliche optimale M/W Verhältnisse von 1,0 für M=Ni und 0,1 für M=Ru mit Hinblick auf die Ethylenglycol-Produktion während der Cellulose-Umsetzung. Zusätzlich konnten die Autoren nachweisen, dass ein weiterer Anstieg des Ni/W Verhältnisses zu einer Abnahme an Ethylenglycol-Ausbeute führte. Diese Beobachtungen wurden in dieser Arbeit für die Reaktionen mit Ru-Katalysatoren bestätigt; die Nickel-Katalysatoren wurden mit solch hohen Anteilen an Nickel im Rahmen der Arbeit nicht getestet. Bei der Betrachtung der Sorbitol-Ausbeute in Abhängigkeit des Ru/W Verhältnisses fällt auf, dass das Maximum bei einem anderen Wert (Ru/W=0,24) wie im Falle von Ethylenglycol liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Sorbitol durch einen anderen Reaktionspfad (Hydrolyse von Cellulose gefolgt von direkter Glucose-Hydrierung) gebildet wird und deswegen eine unterschiedliche Zusammenwirkung und somit einen anderes optimales Verhältnis von Hydrier- und Spaltung-Spezies benötigt wird.

4.4.2. Einfluss der Katalysatormenge auf die Cellulose-Hydrogenolyse mittels Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren

Die Anzahl an Aktivzentren im Reaktionssystem kann nicht nur durch die Änderungen der Aktivkomponente-Anteile, sondern auch durch die Veränderung der eingesetzten Katalysatormasse variiert werden, um somit Einfluss auf die Cellulose-Hydrogenolyse zu nehmen. Um dies zu untersuchen, wurden Versuche mit Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren mit unterschiedlichen Einwaagen im Bereich von 0,125 bis 1,500 g durchgeführt. Als Katalysatorträgermaterial kam in beiden Fällen die Aktivkohle Norit Rox 0.8 zum Einsatz. Die Anteile der Aktivkomponenten betrugen, wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, die hinsichtlich der Ausbeuten an Ethylenglycol optimierten Werte (d.h. Ni Anteil=10 Ma.-% und das atomare Verhältnis von Ni/W=1,1 für Ni-W/AK; Ru Anteil=2 Ma.-% und das atomare Verhältnis von Ru/W=0,11 für Ru-W/AK).

Die erhaltenen Cellulose-Umsätze zeigten für den Nickel-Katalysator ein anderes Verhalten als bei den Versuchen mit Ru-W/AK-Katalysatoren. Während die Umsätze, die mit Ruthenium-Katalysatoren erreicht wurden, keine eindeutige Abhängigkeit von der Katalysatormasse besaßen und sich im Bereich von 95 bis 100 % befanden, nahmen die Umsatz-Werte für die Versuche mit dem Ni-W/AK-Katalysator mit steigender Katalysatormasse ab. Ein Grund dafür könnte die Bildung von Ni-Chelatkomplexen und deren Adsorption auf die Katalysatoroberfläche sein, wodurch die gravimetrische Bestimmung des Cellulose-Umsatzes beeinflusst werden konnte.

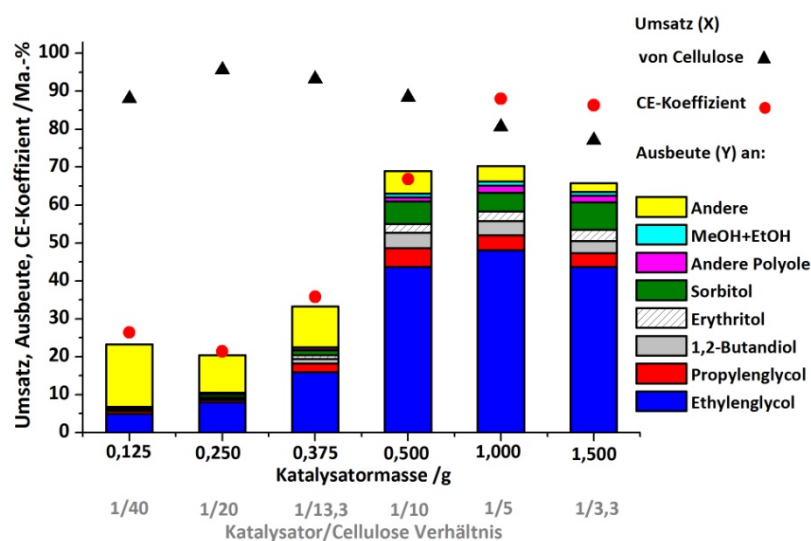


Abbildung 41 Hydrogenolyse von Cellulose mit unterschiedlichen Einwaagen von Ni-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

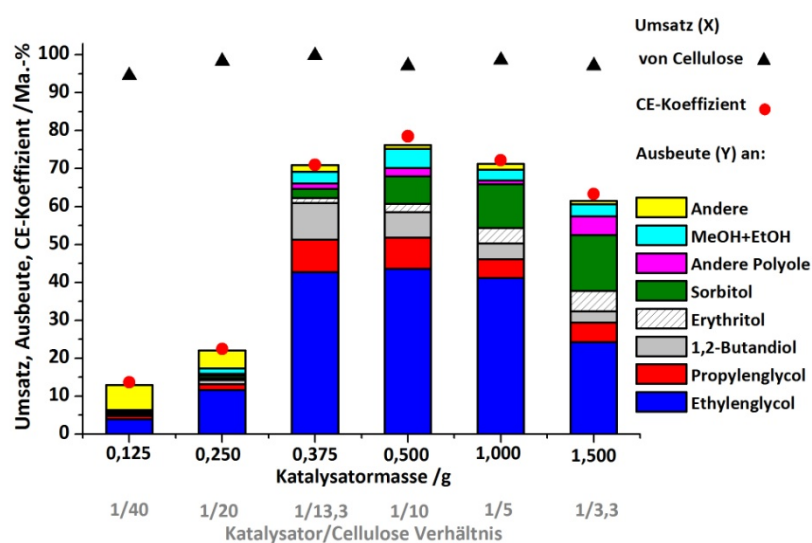


Abbildung 42 Hydrogenolyse von Cellulose mit unterschiedlichen Einwaagen von Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Die Bildung der gewünschten Produkte wurde durch den Massenzusatz an Katalysator signifikant beeinflusst. Bei der Hydrogenolyse von Cellulose mit dem Ni-W/AK-Katalysator führte die Erhöhung der Masse an Katalysator zu einer zunehmenden Bildung der gewünschten Stoffe. Es wurde erst bei Katalysatoreinwaagen größer 0,500 g eine hohe Gesamtausbeute an Polyolen (>60 Ma.-%) beobachtet (Katalysator/Cellulose-Verhältnis: 1/10). Unterhalb dieses Wertes wurden Nebenprodukte wie Ketone und Säuren mit höherer Konzentration produziert (Abbildung 41). Das Maximum für die Ethylenglycol- und Polyol-Ausbeute konnte bei der Einwaage von 1 g erreicht werden, was einem Verhältnis von Katalysator zu Cellulose von 1/5 entspricht. Dieses Maximum ist allerdings nur um 3 Ma.-% höher und erreichte dabei einen Wert von 65 Ma.-% im Vergleich zu dem Versuch mit 0,5 g Katalysator bei dem 62 Ma.-% an Polyolen detektiert werden konnten. Eine weitere Steigerung der Polyol-Ausbeute bei weiterer Zugabe an Katalysator (1,500 g; Katalysator/Cellulose-Verhältnis 1/3,3) wurde nicht bestätigt.

Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Polyol-Entstehung wurde auch bei dem Einsatz des Ru-W/AK-Katalysators beobachtet. Hierbei haben jedoch schon kleinere Mengen an Katalysator (0,375 g) ausgereicht, um eine hohe Polyol-Ausbeute (66 Ma.-%) zu erhalten. Wurde die eingesetzte Katalysatormenge auf 0,500 g erhöht (Katalysator/Cellulose Verhältnis=1/10), so konnte die Gesamtausbeute an Polyolen ein Maximum von 70 Ma.-% erreichen. Mit einer weiteren Steigerung der Menge an Katalysator (1,5 g) sinkt die Ausbeute auf dann nur noch 59 Ma.-% ab, was beim Einsatz des Ni-W/AK-Katalysators qualitativ nicht der Fall war. Bei der Betrachtung der Ausbeuten von einzelnen Polyolen fällt auf, dass Ethylenglycol im Bereich des Katalysator/Cellulose-Verhältnisses von 1/13,3 bis 1/5 ein Plateau durchläuft und erst ab einem Verhältnis von 1/3,3 absinkt. Die Ausbeute an Sorbitol nimmt mit steigendem Verhältnis von Katalysator zu Cellulose stetig zu. Dementgegen sinken die Ausbeuten an Propylenglycol und 1,2-Butandiol. Die Ursache könnte, ähnlich wie bei dem zunehmenden Ru-Anteil, eine steigende Anzahl an hydrierenden Aktivzentren sein. Dadurch konnten verstärkt vor allem Hydrierungs-Reaktionen ablaufen, was sich an steigenden Sorbitol und Erythritol-Gehalten widerspiegelte. Die mit der steigenden Katalysatormasse vergrößernde Bilanzlücke könnte gegebenenfalls auf die erhöhte Bildung der gasförmigen Produkte oder auch auf die Adsorption der Produkte auf die Katalysatoroberfläche zurückgeführt werden.

4.4.3. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Cellulose-Hydrogenolyse mit Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren

Die Wahl der Reaktionsbedingungen hat maßgeblichen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators bzgl. der Bildung gewünschter Produkte. Deswegen wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen (Temperatur und H₂ Druck) auf die Hydrogenolyse von Cellulose mit den

Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK (Ni Anteil=10 Ma.-% und das atomare Verhältnis von Ni/W=1,1 für Ni-W/AK; Ru Anteil=2 Ma.-% und das atomare Verhältnis von Ru/W=0,11 für Ru-W/AK) untersucht. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Einfluss der Temperatur. Die Temperatur wurde im Bereich von 200 bis 255 °C variiert. Die Ergebnisse der Versuche mit Ni-W/AK-Katalysator sind der Abbildung 43 und die für das Katalysatorsystem Ru-W/AK der Abbildung 44 zu entnehmen.

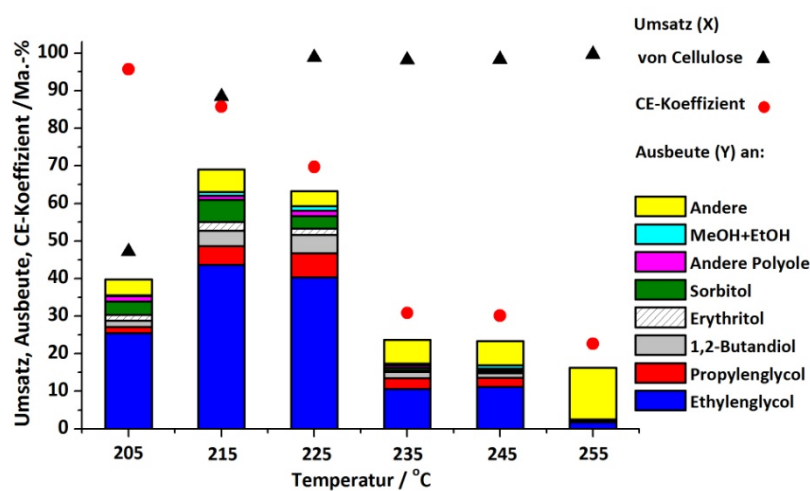


Abbildung 43 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

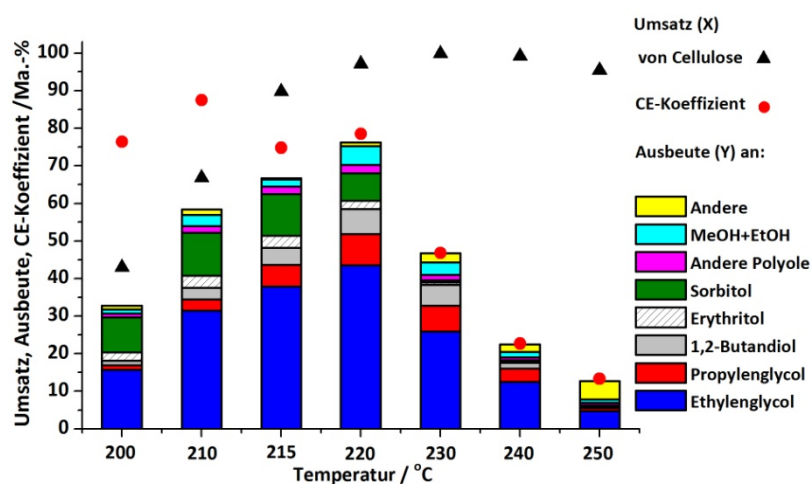


Abbildung 44 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Diese Reaktionen, die nach 3 Stunden Reaktionszeit abgebrochen wurden, zeigten, dass die Reaktionstemperatur sowohl für die Cellulose-Umsätze als auch für die Produktverteilung eine entscheidende Rolle spielt. Für beide Katalysatoren konnte mit steigender Temperatur stets mehr Cellulose umgesetzt werden, wobei Vollumsatz im Temperaturbereich von 220-225 °C erreicht wurde. Die Depolymerisierung/Hydrolyse von Cellulose zu niedermolekularen Oligomeren und anschließend zum Monomer Glucose ist eine säure-katalysierte Reaktion. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer Veränderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Wassers. Die Dissoziation von Wassermolekülen in Oxonium- und Hydroxid-Ionen und somit das Ionenprodukt des Wassers nehmen mit steigender Temperatur zu (Autoprotolyse des Wassers), was sich katalytisch auf die Zersetzung von Cellulose auswirkt.^{[75], [90], [163]} Zusätzlich wurden die Säure-katalysierten Folgereaktionen zu den Zuckerabbauprodukten wie organische Säuren (z.B. Essigsäure, Lävulinsäure) bei höheren Temperaturen beschleunigt, dies führte zu einer unerwünschten Abnahme bei der Bildung an Polyolen. Aus Literaturdaten gewonnene Informationen deuten zudem auf den Anstieg von Produkten in der Gasphase mit zunehmender Temperatur hin.^{[148], [161]} In Abbildung 43 und Abbildung 44 sind nur die Flüssigphasen-Produkte abgebildet. Da es zusätzlich nicht möglich war, alle bei hohen Reaktionstemperaturen gebildeten Flüssigprodukte mittels GC zu quantifizieren, entstand eine immer größere Kohlenstoff-Bilanzlücke. Für die Hydrogenolyse von Cellulose mit dem Ni-W/AK-Katalysator erreichte die Polyol-Ausbeute das Maximum bei einer Temperatur von 215 °C. Beim Einsatz des Ruthenium-haltiges Katalysators wurde ein Optimum bezüglich der Polyol-Ausbeute bei einer um 5 °C höheren Temperatur (220 °C) detektiert. Ethylenglycol wurde als Hauptprodukt erhalten (Ausbeuten bis zu ~44 Ma.-%). Sorbitol konnte mit Ausbeuten von 11 Ma.-% gebildet werden, vor allem bei der Reaktion mit dem Ru-W/AK-Katalysator. Allerdings wurde beobachtet, dass Sorbitol anders als kurzkettigere Polyole (z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,2-Butandiol) in höheren Mengen bei niedrigeren Temperaturen produziert wurde.

Einfluss des H₂-Druckes. Wie bereits erwähnt, treten während der Umsetzung von Cellulose mehrere Reaktionstypen wie Hydrolyse, Retro-Aldol-Kondensation, Hydrogenolyse und Hydrierung auf. Vor allem für die zwei letztgenannten Reaktionen ist die Wasserstoffaddition für die Bildung von wünschenswerten Produkten von großer Bedeutung und soll daher auf den Einfluss des Wasserstoff-Drucks hin untersucht werden.

Die Hydrogenolyse von Cellulose wurde bei unterschiedlichen Wasserstoff-Drücken im Bereich von 40 bis 95 bar durchgeführt. Für jedes der Experimente wurde am Anfang ein H₂-Druck von 20 bar eingestellt und das Reaktionsgemisch anschließend auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt (215 °C für Ni-W/AK, 220 °C für Ru-W/AK). Nach Erreichen der Reaktionstemperatur herrschte im Reaktor ein Druck von etwa 40 bar, der dann mit Hilfe eines Druckminderers auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht wurde. Um eine Unterversorgung an H₂ während der Reaktion zu verhindern, wurde ein

Vorratstank mit einem Druck von 100 bar mit Wasserstoff befüllt. Über einen Druckminderer wurde der Wasserstoff dem Reaktor während der ganzen Reaktionszeit so nachdosiert, dass ein konstantes Druckniveau gehalten wurde. Abbildung 45 und Abbildung 46 zeigen die Ergebnisse dieser Experimente.

Sowohl für das Nickel- als auch für das Ruthenium-Katalysatorsystem blieben die Umsätze von Cellulose in gleichen Bereichen, somit konnte bestätigt werden, dass die Depolymerisierung/Hydrolyse des Cellulose-Biopolymers zu niedermolekularen Oligomeren und Glucose-Einheiten unabhängig vom eingestellten H₂-Druck ist.

Anders stellt sich die Situation für die Produktverteilung dar. Wie erwartet, führte die Erhöhung des Druckes zu einer Zunahme bei der Polyol-Ausbeute. In dem untersuchten Bereich wurde eine Steigerung um 26 Ma.-% (von 49 Ma.-% bei 55 bar auf 75 Ma.-% bei 85 bar) für die Versuche mit dem Ni-W/AK-Katalysator festgestellt. Da die Ausbeute ab 85 bar eines Plateaus durchlief und bei weiterer Erhöhung auf 95 bar nicht mehr anstieg, stellte sich der Druck von 85 bar als wirtschaftliches Optimum für die Bildung von Polyolen mit einer Gesamtausbeute von 75 Ma.-% dar. Das Hauptprodukt war Ethylenglycol mit einer Ausbeute von 52 Ma.-%.

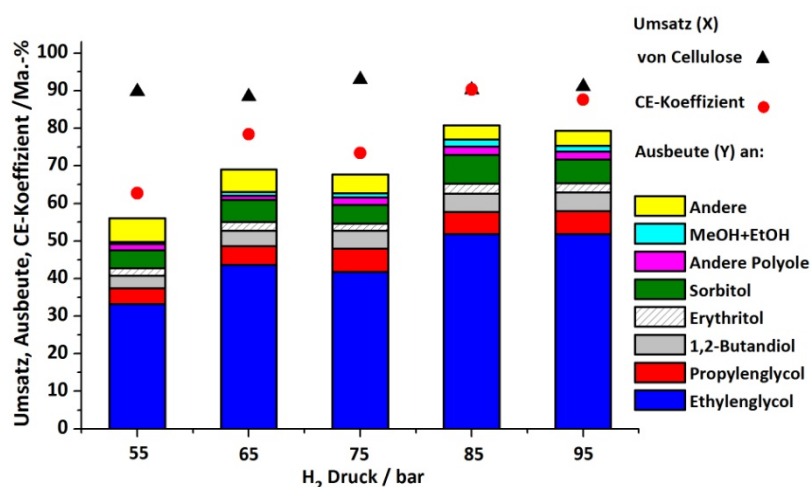


Abbildung 45 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen H₂ Drücken (gemessen bei Reaktionstemperatur). Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Auch bei der Cellulose-Hydrogenolyse mit dem Ruthenium-Katalysator konnte ein Anstieg der Polyol-Ausbeute beobachtet werden. Hier wurde zusätzlich ein Experiment bei 40 bar Wasserstoff-Druck durchgeführt, was dem isochoren Druck nach dem Aufheizen auf die Reaktionstemperatur (220 °C) entspricht. In diesem Experiment konnte eine Gesamtausbeute an Polyolen in Höhe von 47 Ma.-% detektiert werden, davon ~28 Ma.-% Ethylenglycol. Da in dem darauffolgenden Versuch der H₂-Druck

nach der Aufheizphase auf 55 bar erhöht wurde, spiegelte sich dies in einem Anstieg der Polyol-Ausbeute auf 65 Ma.-% wieder. Die Menge an gebildetem Ethylenglycol nahm um etwa 46 % zu ($Y_{EG}=41$ Ma.-%). Wie erwartet, führte die weitere Erhöhung des Druckes zu einer Steigerung der Menge an gewünschten Produkten und das Maximum konnte analog wie im Fall des Ni-W/AK-Katalysators bei 85 bar für den Ru-W/AK-Katalysator erreicht werden. Die Gesamtausbeute aller gebildeter Polyole war 76 Ma.-% und das Hauptprodukt war Ethylenglycol mit einer Ausbeute von 50 Ma.-%. Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die Bildung von Propylenglycol und 1,2-Butandiol mit steigendem Druck herabgesetzt wurde, währenddessen die Menge an Zuckeralkoholen wie Sorbitol, Erythritol und Ethylenglycol zunahm.

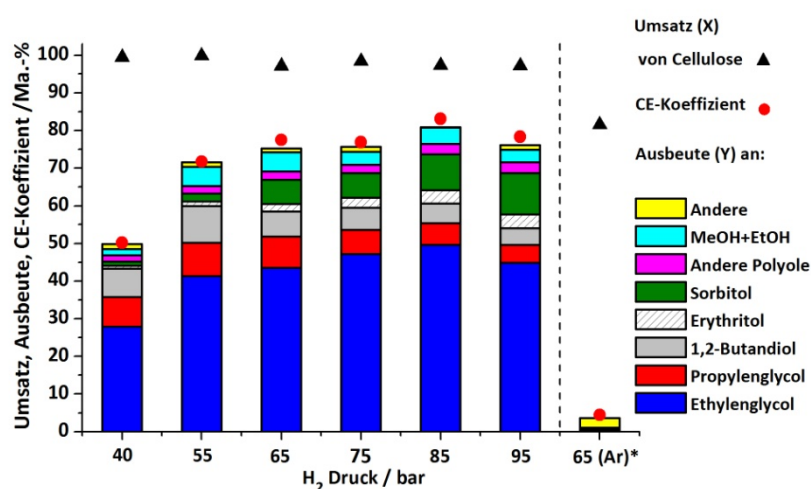


Abbildung 46 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen H₂ Drücken (gemessen bei Reaktionstemperatur). Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8. * - Experiment wurde unter Argon- anstatt unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Mit steigendem H₂-Partialdruck nimmt die Konzentration des gelösten Wasserstoffs (bei konstanter Temperatur) stetig zu (Henry-Gesetz) und somit kann die Zunahme der Ausbeute an Polyolen auf die erhöhte Konzentration des Wasserstoffs in der Flüssigphase zurückgeführt werden.

Ein weiterer Versuch, der anstatt Wasserstoff mit Argon bei 65 bar (gemessen bei der Reaktionstemperatur) durchgeführt wurde, (Abbildung 46, 65 bar(Ar)), bestätigte, dass für eine effektive Umsetzung der Cellulose kein Wasserstoff notwendig ist. In diesem Experiment erreichte der Cellulose-Umsatz einen Wert von 82 %. Es wurde die Bildung von Biokohle beobachtet und dementsprechend ist der gravimetrisch bestimmte Umsatz fehlerbehaftet (d.h. der reale Cellulose-Umsatz liegt höher, ~100 %). Bei einem Vergleich der Produktspektren des mit Argon durchgeführten Versuches mit den Produktverteilungen der mit Wasserstoff durchgeführten Reaktionen zeigte sich

jedoch die Wichtigkeit der Anwesenheit von Wasserstoff im System. Unter Argon konnten kaum Polyole gebildet werden (Gesamtausbeute <1 Ma.-%) und die GC bzw. GC-MS Analysen bestätigten die Entstehung von ungesättigten Produkten wie Ketonen (e.g. Aceton, 1-Hydroxy-2-Butanon, 3-Hydroxy-2-Butanon und 2,5-Hexandion) und organischen Säuren (e.g. Essigsäure, Lävulinsäure, Propionsäure).

4.5. Recycling-Test der Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren

Um einen Katalysator in einem industriellen Prozess anwenden zu können, muss sich dieser neben einer hohen Aktivität und Selektivität auch durch eine gute Langzeitstabilität auszeichnen. Aus diesem Grunde wurden Recyclingversuche mit Ni-W/AK- und Ru-W/AK-Katalysatoren durchgeführt und die Stabilität dieser Katalysatoren untersucht. Für die Präparation der Katalysatoren wurde der Aktivkohleträger SX Ultra verwendet. Der während eines Versuchs eingesetzte Katalysator wurde nach dem Reaktionslauf vom Produktgemisch durch Filtrieren abgetrennt. Da das Edukt Cellulose zunächst als Feststoff vorliegt und eine Abtrennung des Katalysators von den Cellulose-Resten schwierig ist, wurde darauf geachtet die Reaktion mit vollständigem Umsatz ablaufen zu lassen. Demzufolge konnte der Recyclingtest lediglich bei einer erhöhten Temperatur von 225 °C, bei welcher Vollumsatz nach der Standardreaktionszeit von drei Stunden erreicht wurde, durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Stabilitäts-Untersuchung werden im Folgenden diskutiert.

4.5.1. Recyclingversuche mit Ni-W/AK-Katalysator

Eine möglichst vollständige Rückgewinnung des Katalysators wurde in den Recyclingversuchen dadurch gewährleistet, dass der Katalysator nach der Reaktion über einen Cellulose-Filter abfiltriert und inklusive Filter beim nächsten Zyklus zusammen mit frischer Cellulose in den Reaktor gegeben wurde. Somit wurde sichergestellt, dass wieder eine Masse von 5 g Cellulose, nun bestehend aus Filter und entsprechend ergänzter frischer Cellulose für den neuen Reaktionslauf zur Verfügung stand. Der Umsatz konnte dabei allerdings nicht bestimmt werden, weil der benutzte Filter aufgrund des pyrophoren Verhaltens des Nickel-Katalysators im feuchten Zustand in den Reaktor eingegeben wurde. Daher wurde ein Test-Versuch mit Filterpapier und Cellulose (insgesamt 5 g) bei den Reaktionsbedingungen des Recyclingtests durchgeführt, um den Umsatz zu bestimmen und sicher zu stellen, dass auch der Cellulose-Filter in einer Reaktion mit Ni-W/AK-Katalysator in die gewünschten Polyole umgesetzt werden kann und die Produktverteilung nicht verändert. So konnte auch nochmals nachgewiesen werden, dass der Umsatz im ersten Versuch tatsächlich vollständig war. In Abbildung 47 werden die Ergebnisse des Stabilitätstests mittels Ni-W/AK-Katalysator gezeigt. Nach dem zweiten

Zyklus wurde eine leichte Abnahme der Polyol-Ausbeute von 78 auf 63 Ma.-% im Vergleich zu dem ersten Durchgang beobachtet. Eine wesentliche Abnahme der Ausbeute an den gewünschten Produkten auf nur noch 2,4 Ma.-% erfolgte im dritten Experiment. Gleichzeitig konnte eine erhöhte Bildung von Ketonen detektiert werden (Ausbeute ~ 20 Ma.-%), was auf eine starke Desaktivierung und den Verlust der Hydrierfunktion des Katalysators hindeutete. Um diese Hydrierfunktion zu erneuern, wurde der Katalysator vor dem vierten Zyklus in-situ unter Wasserstoffstrom reduziert. Trotz dieser Vorbehandlung konnte der Katalysator nicht reaktiviert werden und die Gesamtausbeute an Polyolen blieb sehr gering ($\sim 0,1$ Ma.-%).

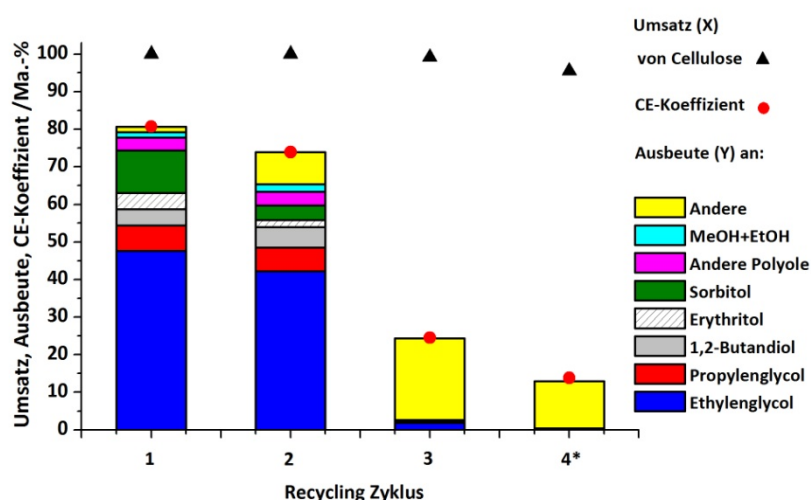


Abbildung 47 Recyclingversuche mit Ni-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 1 g Katalysator, 100 g Wasser, 225 °C, 65 bar H_2 -Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = Norit Rox 0.8. * - Katalysator wurde vor der Reaktion erneut in-situ reduziert.

Eine ICP-OES Analyse der Produktlösungen wies eine Auslaugung von Nickel und Wolfram während aller vier Versuchsreihen nach (Tabelle 10). Der gesamte Massenverlust von Nickel betrug 17,2 % und der von Wolfram 7,8 %.

Tabelle 10 Konzentrationen der ausgelösten Mengen an Nickel und Wolfram während der Recyclingversuche mit dem Ni-W/AK-Katalysator ermittelt via ICP-OES Analyse.

Recyclingversuch	Ni-Konzentration $g\ L^{-1}$	W-Konzentration $g\ L^{-1}$
1.Zyklus	0,050	0,137
2.Zyklus	0,050	0,058
3.Zyklus	0,037	0,022
4.Zyklus	0,036	0,020

Obwohl in dem ersten Versuch die größte Menge an Nickel und Wolfram gelöst wurden, konnte während des zweiten Zyklus immer noch eine hohe Polyol-Ausbeute detektiert werden. Wie bereits in Kapitel 4.4.1 beschrieben, hat das atomare Verhältnis der Aktivkomponenten Nickel und Wolfram eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Polyolen. Das Ni/W-Verhältnis in dem Ni-W/AK-Katalysator nach dem ersten Reaktionslauf war mit einer hohen Wahrscheinlichkeit noch in dem Bereich, der für die Polyol-Bildung geeignet ist und deswegen konnte nur eine leichte Absenkung der Ausbeute beobachtet werden. Dies änderte sich in den darauffolgenden Zyklen. Vor allem der weitere Verlust an Nickel und der damit zusammenhängende Rückgang der Hydrieraktivität spiegeln sich in der Produktverteilung wieder. In den Stabilitätsuntersuchungen von Kusserow et al. an Nickel-Katalysatoren für die Hydrierung von Glucose zu Sorbitol konnte ein ähnliches Desaktivierungsverhalten, verursacht von einer heißen und sauren Reaktionslösung (pH \sim 4), nachgewiesen werden.^[74] Aus der Literatur ist bekannt^{[164], [165]}, dass Glucopyranosen und Polyole (Produkte der Cellulose-Hydrogenolyse als auch Glucose und Glucose-Hydrierprodukte) chelatbildende Verbindungen sind, die aufgrund ihrer Hydroxylgruppen über zahlreiche Metallbindungsstellen verfügen. Diese Eigenschaft der Produkte wirkte sich negativ auf die Hydrogenolyse von Cellulose aus und trug zum Nickel-Austrag bei.

Es wurde auch eine XRD-Analyse einer Ausbauprobe des Katalysators gemacht. In Abbildung 48 sind die Diffraktogramme des unbenutzten und ausgebauten Katalysators vergleichend dargestellt. Eine deutliche Veränderung durch Oxidation der Oberfläche konnte anhand der vielen neuen Reflexe, die zu Kristallen von NiWO_4 zugeordnet wurden, nachgewiesen werden.

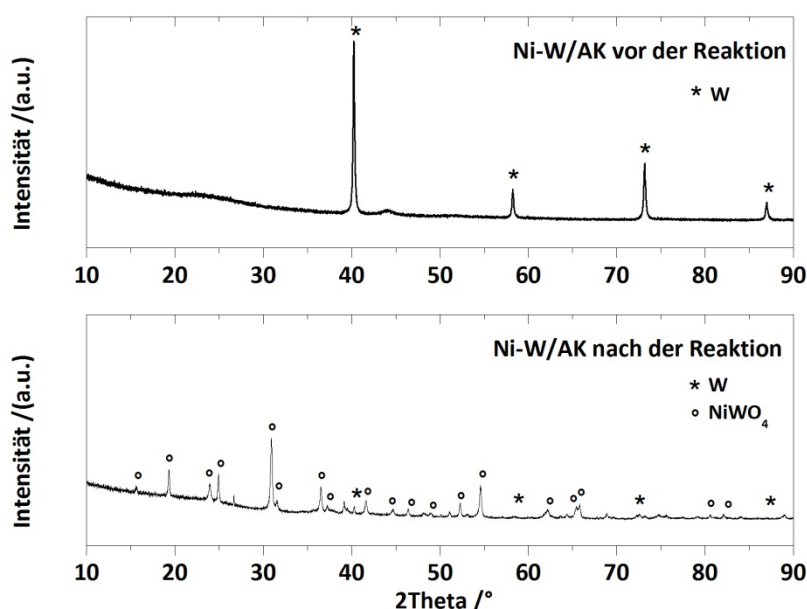


Abbildung 48 Röntgendiffraktogramme von unbenutztem Ni-W/AK-Katalysator (oben) und von eingesetztem Ni-W/AK-Katalysator, der nach der Reaktion ausgebaut wurde (unten). Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Katalysator Ni-W/AK in den vier Recyclingversuchen zwar vermutlich seine Aktivität bezüglich eines effektiven Umsatzes behalten hat, allerdings änderte sich das Produktspektrum deutlich und bereits im dritten Zyklus wurden nur noch geringe Mengen an gewünschten Polyolen gebildet. Aufgrund der hydrothermalen Reaktionsbedingungen der Cellulose-Hydrogenolyse, der sauren Lösung (pH nach der Reaktion betrug 3,2) und der chelatbildenden Eigenschaften der Produkte unterliegt der Katalysator chemischen und strukturellen Veränderungen, die zu einer Desaktivierung beitragen.

4.5.2. Recyclingversuche mit Ru-W/AK-Katalysator

Da Ruthenium keine pyrophore Eigenschaften zeigt, konnte anders als bei den Stabilitätsversuchen mit Ni-W/AK, bei welchen der Katalysator in feuchtem Zustand mit dem Filterpapier in den Reaktor für die nächste Reaktion eingesetzt wurde, eine Umsatzbestimmung erfolgen. Hierzu wurde nach folgender Prozedur verfahren: Der eingesetzte Ruthenium-haltige Katalysator wurde nach der Reaktion vom Reaktionsgemisch durch Filtrieren abgetrennt und auf dem Filtrierpapier über Nacht in einem Trockenschrank (an Luft) bei 100 °C getrocknet. Danach wurde der Katalysator von dem Filterpapier entfernt, abgewogen und für die nächste Reaktion mit 5 g Cellulose und 100 g Wasser eingesetzt. Diese Wiederverwendungsmethode ermöglichte die Bestimmung des Umsatzes bei jedem Zyklus und im Vergleich zu der vorherigen Methode (Ni-W/AK) mussten keine zusätzlichen Versuche für die Umsatzbestimmung durchgeführt werden. Allerdings kam es bei jeder Trennung des Katalysators vom Filterpapier zu einem geringen Massenverlust. Die Cellulose-Umsätze, Produkt-Ausbeuten sowie die Massenverluste an Katalysator während der Recyclingversuche mit Ru-W/AK-Katalysator sind in Abbildung 49 dargestellt.

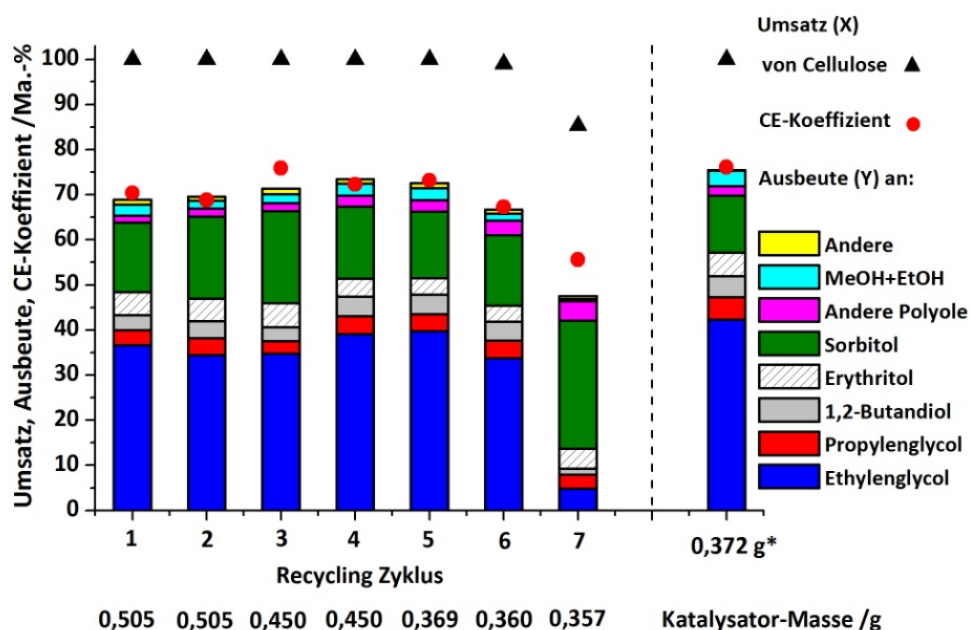


Abbildung 49 Recyclingversuche mit Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 225 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. * - Versuch mit 0,372 g frischem Katalysator. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Der Ru-W/AK-Katalysator zeigte annähernd konstante Aktivität während der ersten sechs aufeinanderfolgender Versuche. Es wurde in diesen Versuchen immer Cellulose-Vollumsatz erreicht und auch die Gesamtausbeute an Polyolen blieb in einem ähnlichen Bereich von 64 bis 70 Ma.-%. Erst als der Katalysator im siebten Durchgang eingesetzt wurde, konnte eine Senkung sowohl des Umsatzes von Cellulose (85 %) als auch der Polyol-Ausbeute auf ~46 Ma.-% beobachtet werden. Dabei fiel die Ethylenglycol-Ausbeute im Vergleich zum ersten Versuch signifikant (von 37 auf 5 Ma.-%) ab. Interessanterweise stieg dabei die Ausbeute an Sorbitol und erreichte einen Wert von 28 Ma.-%, was eine Steigerung um 82 % im Vergleich zum ersten Zyklus bedeutete. Um die Ursachen der leichten Katalysator-Desaktivierung und des Wechsels im Bildungsverhalten von Ethylenglycol zu Sorbitol im siebten Recyclingversuch aufklären zu können, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt und eine Reihe von Charakterisierungsmethoden angewandt.

Zunächst wurde überprüft, ob die oben erwähnten Katalysator-Verluste einen Einfluss auf die Reaktion zeigten. Da es zu einer Massenabnahme von Ru-W/AK bereits vor dem siebten Zyklus kam und die Ergebnisse dieser Versuche kaum verändert wurden, ist es unwahrscheinlich, dass dies in dem letzten Recyclingversuch die Desaktivierung verursachte. Auch die in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Experimente zeigten kaum Unterschiede in den Produktspektren, wenn die Katalysatormenge im Bereich von 0,375 bis 1 g variiert wurde. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde dennoch ein weiterer Versuch mit reduzierter Masse an frischem Katalysator (0,372 g) bei den Reaktionsbedingungen des Recyclingtests durchgeführt, da bei den Versuchen in Kapitel 4.4.2 eine andere Temperatur verwendet wurde. Dieser

Versuch, dessen Ergebnisse in Abbildung 49 (gekennzeichnet mit *) aufgetragen sind, zeigte eine hohe Ausbeute an Polyolen (72 Ma.-%) und auch einen Vollumsatz von Cellulose. Die Werte sind vergleichbar mit denen, die im fünften Zyklus erreicht wurden, in dem auch die vergleichbare Menge an Katalysator eingesetzt wurde. Somit wurde definitiv bestätigt, dass die Verluste von Katalysator in diesem Bereich keinen maßgeblichen Einfluss aufweisen und deswegen nicht die Ursache für die Veränderung der Produktverteilung sind. Ähnlich wie bei dem Nickel-haltigen Katalysator müssen chemische und strukturelle Veränderungen auf der Katalysator-Oberfläche ursächlich für das beobachtete Verhalten bei der Polyol-Bildung sein.

Es wurden ICP-OES Messungen aller sieben Produktlösungen durchgeführt und es konnte nachgewiesen werden, dass kein Ruthenium in die Flüssigphase ausgelöst wurde. Die Stabilität von geträgerten Ruthenium-Katalysatoren wurde bereits in der Gruppe von Prof. Claus untersucht, wobei eine hervorragende Resistenz gegen die Auslaugung (Leaching) von Ruthenium während 1000 Stunden „on stream“ in der Glucose-Hydrierung beobachtet wurde.^[74] Andererseits konnte nach jedem Durchgang eine gewisse Menge an Wolfram in den Flüssigphasen-Proben gefunden werden. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 11 angegeben. Der gesamte Massenverlust von Wolfram betrug 21 % über die Dauer aller sieben Zyklen.

Tabelle 11 Konzentrationen der ausgelösten Mengen an Ruthenium und Wolfram während der Recyclingversuche mit Ru-W/AK-Katalysator ermittelt via ICP-OES Analyse.

Recyclingversuch	Ru-Konzentration g L ⁻¹	W-Konzentration g L ⁻¹
1.Zyklus	0	0,127
2.Zyklus	0	0,071
3.Zyklus	0	0,066
4.Zyklus	0	0,045
5.Zyklus	0	0,040
6.Zyklus	0	0,021
7.Zyklus	0	0,005

In dem ersten Versuch wurde die größte Menge an Wolfram in die Lösung ausgetragen und nahm dann von Zyklus zu Zyklus ab. Wenn in dem letzten (siebten) Experiment die W-Konzentration einen sehr niedrigen Wert von 0,005 g/L erreichte, wurde die Bildung von Sorbitol auf Kosten der Ethylenglycol-Bildung bevorzugt. Auch der Umsatz von Cellulose lag dann nur noch bei 85 %. Die Produktlösung zeigte nach der Reaktion eine blaue Färbung (Abbildung 50), die sich bei der anschließenden Filtration auf farblos änderte. Wolfram-Verbindungen, die bläuliche Farbe haben, sind Wolframbronze mit einer Summenformel H_xWO_3 ($x=0,1$ bzw. 0,33), die sich im Kontakt mit Luft sehr leicht oxidieren lässt und dann ihre Farbe verliert.^[166] Somit ist es plausibel, dass die ausgelöste

Wolframspezies im Form von Wolframbronze während der Reaktion vorlag. Jedoch wurde diese Spezies während der Reaktion mit keiner Analysemethode direkt nachgewiesen, da es unter den verwendeten hydrothermalen Bedingungen (wässrige Lösung, 225 °C, 65 bar H₂) und einem so komplexen GLSS(gas/liquid/solid/solid)-Reaktionssystem, wie es die Cellulose-Hydrogenolyse darstellt, nicht möglich war, eine entsprechende in-situ Analytik anzuwenden. Obwohl der heterogene Ru-W/AK-Katalysator eine hohe Konzentration an sauren Wolfram-Spezies besitzt (NH₃-Physisorption: 1,158 mmol g⁻¹), die bei der C-C- und C-O-Bindungsspaltung beteiligt sein können, deutet die bestätigte Auslaugung von Wolfram darauf hin, dass die ausgelöste Wolframspezies in Form einer homogen-katalysierten Reaktion an der Cellulose-Umsetzung teilnimmt. Während die Wolframkonzentration in der Flüssigphase von Versuch zu Versuch sank, wurde die Retro-Aldol-Kondensationsreaktionen der Glucose zu Erythrose und Glycolaldehyd (gefolgt von der Hydrierung zu Erythritol und Ethylenglycol) unterdrückt und die direkte Hydrierung der Glucose-Moleküle zu Sorbitol wird zum neuen Hauptreaktionspfad. Demnach erklärt sich, die im siebten Recyclingversuch festgestellte hohe Ausbeute an Sorbitol von 28 Ma.-% (Abbildung 50) und, dass die Ausbeute an kurzkettigen Polyolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol und 1,2-Butandiol gesunken ist. Das Verhältnis von Ethylenglycol zu Sorbitol Ausbeute war hier sehr klein (~1:5,8) im Vergleich zu den vorherigen Zyklen (~2,4:1).

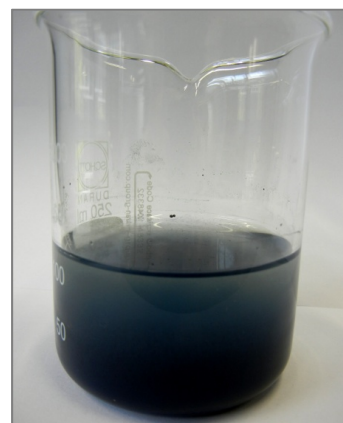
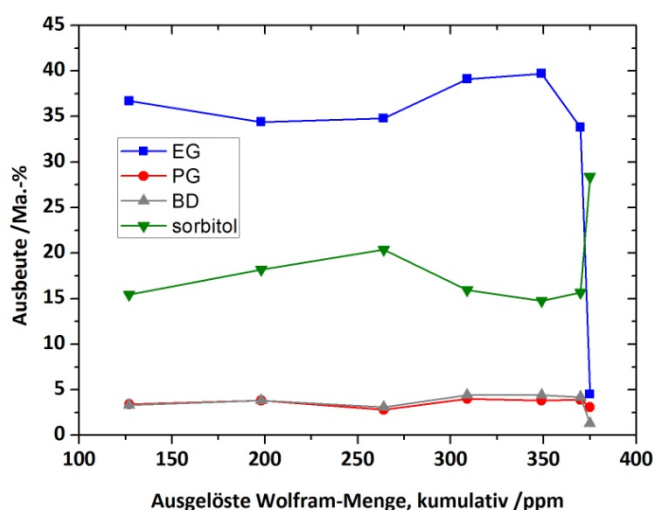


Abbildung 50 Ausbeute von Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,2-Butandiol und Sorbitol in Abhängigkeit der ausgelösten Wolfram-Menge in den Recyclingversuchen (links) und die blau gefärbte Produktlösung nach dem ersten Zyklus mit Ru-W/AK-Katalysator (rechts). Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Auch die TPR-Messung einer nach der Reaktion ausgebauten Ru-W/AK-Katalysatorprobe zeigte deutliche Unterschiede im Vergleich zur TPR-Kurve eines frischen Katalysators (Abbildung 51, Kurve (b) und (c)). Das TPR-Profil des unbenutzten Katalysators besitzt einen Peak mit einem Maximum bei einer Temperatur von 90 °C, welcher einer Reduktion von RuO₂ zugeordnet werden konnte. Im selben

Temperaturbereich wurden bei der Messung des benutzten Katalysators zwei Peaks detektiert. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich dabei um den Nachweis der Reduktion von zwei unterschiedlichen Rutheniumoxid-Spezies (RuO_x), die während der Hydrogenolyse in heißem Wasser gebildet werden, oder um die Reduktion von kleineren und größeren RuO_2 -Partikeln.^[167] Zusätzlich konnte ein Peak im Bereich von 180 bis 320 °C beobachtet werden, der zur Reduktion unbekannter Produkte der Reaktion zugeordnet wurde, die auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert wurden. Jedoch konnte die Reduktion einer unbekannten Phase, die während der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche gebildet wurde, nicht ausgeschlossen werden.

In Abbildung 51 wird auch ein TPR-Profil des W/AK-Katalysators gezeigt (Aktivkohle SX Ultra). Dabei ist zu sehen, dass bis zu einer Temperatur von 480 °C keine Reduktionsprozesse stattgefunden haben. Erst ab dieser Temperatur konnte ein leichter Anstieg des Wasserstoffverbrauchs beobachtet werden. Dieser Peak erreichte sein Maximum bei 680 °C. Wie in Abbildung 52 dargestellt, konnte mittels XRD die Präsenz von Wolframcarbiden im W/AK-Katalysator nachgewiesen werden. Aus der Literatur ist bekannt^[153], dass die Temperatur im Bereich von 750 bis 1100 °C charakteristisch für die Reduktion von Wolfram-Verbindungen unter Wasserstoff und das Reduktionsprodukt dabei metallisches Wolfram ist. Zudem konnte bei dem Ru-W/AK-Katalysator, der durch eine IW-Imprägnierung mit wässriger Lösung von Rutheniumnitrat-Hexahydrat und anschließender Reduktion unter H_2 -Strom hergestellt wurde, die Präsenz von W^0 nachgewiesen werden (Abbildung 52, Kurve (b)). Somit wurde der Peak im höheren Temperaturbereich bei der TPR-Messung des Ru-W/AK-Katalysators der Reduktion von Wolframcarbiden zugeordnet. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass bei hohen Temperaturen zusätzlich eine Methanisierung des Aktivkohle-Trägers auftritt, welche sich auch bei dem TPR-Profil bemerkbar macht.

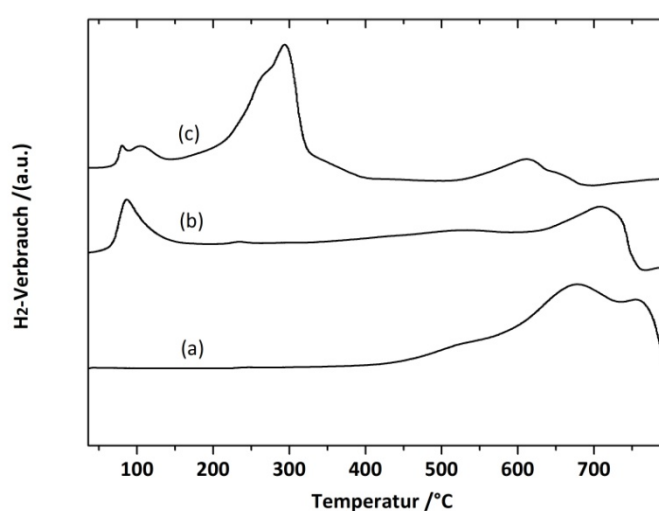


Abbildung 51 TPR-Profile von unterschiedlichen Katalysatoren: (a) W/AK, (b) frischer Ru-W/AK, (c) benutzter Ru-W/AK. Bei allen drei Katalysatoren wurde Aktivkohle SX Ultra für die Präparation verwendet. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = SX Ultra.

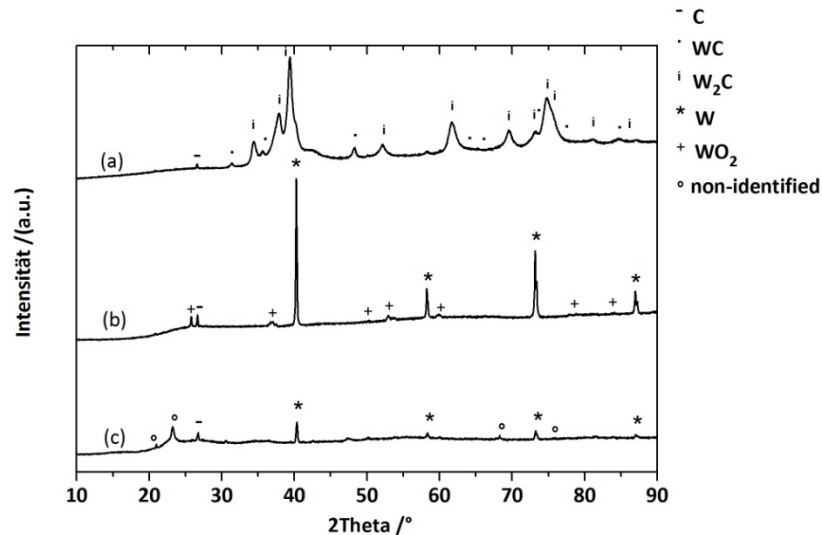


Abbildung 52 Röntgendiffraktogramme von unterschiedlichen Katalysatoren: (a) W/AK, (b) frischer Ru-W/AK, (c) benutzter Ru-W/AK. Bei allen drei Katalysatoren wurde die Aktivkohle SX Ultra für die Präparation verwendet. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = SX Ultra.

Das Diffraktogramm des benutzten Katalysators (Abbildung 52, Kurve (c)) unterscheidet sich deutlich von dem des frischen Katalysators. Die Intensität der Reflexe von W^0 wurde kleiner und es kamen einige neue Reflexe hinzu, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten.

In Abbildung 53 sind die TEM-Aufnahmen des Katalysators Ru-W/AK vor und nach der Reaktion abgebildet. Ähnlich wie beim Ni-W/AK-Katalysator konnte in der frischen Probe von Ru-W/AK Wolfram sowohl in größeren Ausscheidungen (metallischer idiomorpher Einkristall) als auch in Form kleinerer W-Partikeln auf der Aktivkohle (dunklere Punkte) gefunden werden. Die EDX-Messungen wiesen neben Wolfram die Anwesenheit von homogen verteilten Ruthenium-Partikeln nach.

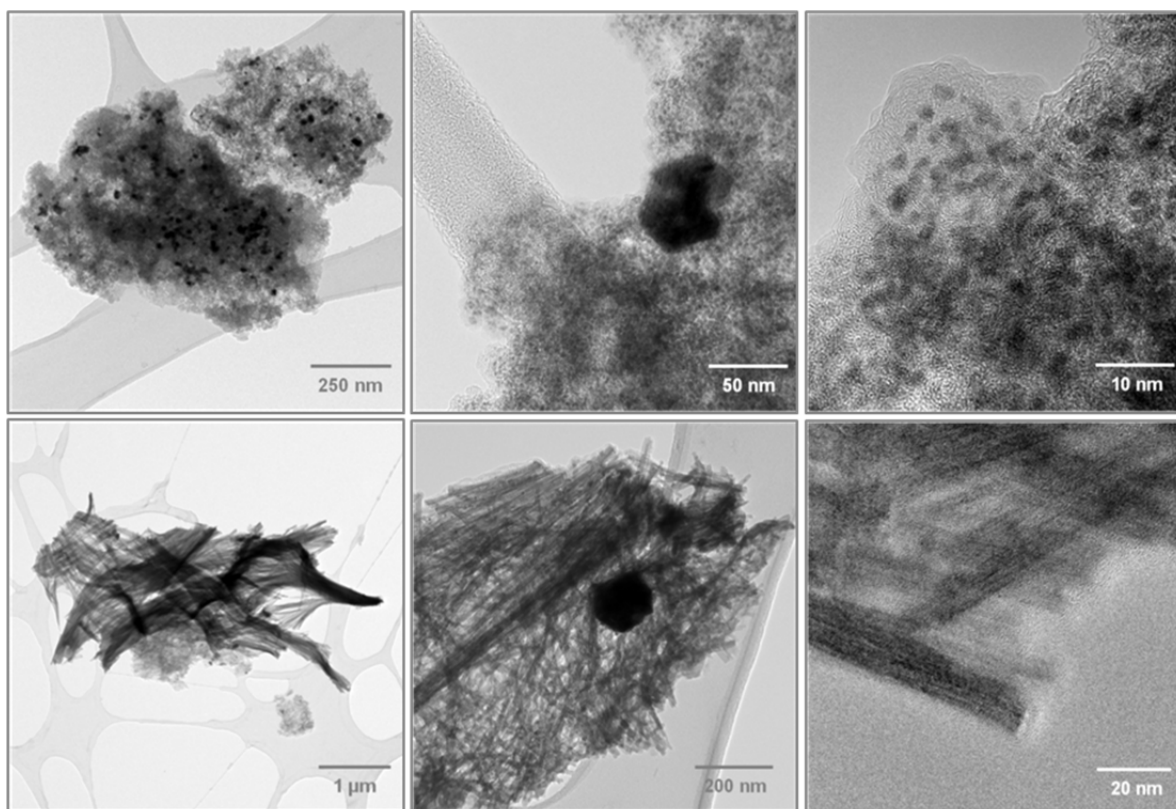


Abbildung 53 TEM-Aufnahmen von Ru-W/AK-Katalysator vor (obere Reihe) und nach einer Reaktion (untere Reihe).
Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO_3 , Aktivkohle = SX Ultra.

Die Veränderungen auf der Katalysatoroberfläche, die sich bereits durch diverse Analysemethoden (XRD, TPR) angedeutet haben, ließen sich auch durch TEM-Aufnahmen bestätigen. Neben der amorphen C-Phase, die dem Aktivkohleträger zuzuordnen ist, lassen sich Wolfram- und Ruthenium-Partikeln finden, zudem bildeten sich während der Reaktion dichte Fasergeflechte bestehend aus W-C-O. Via EDX konnte Ruthenium lediglich in der amorphen C-Phase, jedoch nicht in den Fasern, gefunden werden.

Die Ergebnisse der Recyclingversuche in Kombination mit den Erkenntnissen der Analysemethoden, die für die Charakterisierung der Katalysatoren vor und nach der Reaktion benutzt wurden, zeigen, dass Ruthenium unter den untersuchten Reaktionsbedingungen stabil ist. Im Gegensatz hierzu löst sich die Wolfram-Spezies langsam im wässrigen Reaktionsmedium auf, während auf der Katalysatoroberfläche ein Oxidation-Prozess unter Bildung einer unbekannten W-C-O Phase stattfindet. Nichtsdestotrotz konnte der Ru-W/AK-Katalysator in mehreren Recyclingversuchen eine durchaus hohe Menge an den gewünschten Polyolen aus Cellulose unter Vollumsatz produzieren. Die Veränderung des atomaren Ru-W-Verhältnisses verursachte einen Wechsel von der Bildung von Ethylenglycol zu Sorbitol, da dann bevorzugt die Hydrierreaktionen auftraten. Außerdem wurden bei den Stabilitätsversuchen mit Ru-W/AK-Katalysator Hinweise gefunden, die auf eine mögliche homogen-katalysierte Reaktion der Cellulose-Hydrogenolyse deuten. Dabei zeigte sich, dass die

Auslaugung von Wolfram-Spezies in die Lösung eine wichtige Rolle spielt. Die Form der realen Aktivzentren, in welcher die Wolframspezies während der Reaktion vorliegen, ist jedoch nicht bekannt. Die Arbeit von Tai et al.^[125] berichtete über die Ethylenglycol-Produktion aus Cellulose mit einem Katalysatorsystem bestehend aus Ru/AK und Wolframsäure (H_2WO_4). Nach der Reaktion wurde, ähnlich wie bei den Versuchen in dieser Arbeit bei dem untersuchten Ru-W/AK-Katalysator, ein blau gefärbtes Pulver erhalten, das mittels XRD-Analyse als H_xWO_3 (Wolframbronze) identifiziert wurde. Die Wolframsäure wird unter hydrothermalen Reaktionsbedingungen und Wasserstoff-Anwesenheit reduziert und bildet H_xWO_3 -Partikeln, welche in gelöster Form die Reaktion homogen katalysieren können. Nach dem Beenden der Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur fallen die Partikeln in Form von blau gefärbtem Pulver wieder aus und werden an der Luft langsam oxidiert.

4.5.3. Umsetzung von Cellulose mittels Ru/AK-Katalysator und Wolframsäure

Die Recyclingversuche der Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator zeigten, dass die von Wolfram katalysierten Elementarreaktionen homogen ablaufen können, jedoch ist die Art der maßgeblichen Aktivspezies während der Reaktion nicht bekannt. Nach der Reaktion konnte in den durchgeführten Versuchsreihen mit Wolfram im Katalysator-Produkt-Gemisch ein blaues Pulver gefunden werden. Ein ähnliches Verhalten (blau gefärbte Lösung) wurde ebenfalls beim Einsatz von Katalysatorsystemen wie Ru/AK+ H_2WO_4 ^[125] und Raney Nickel+ H_2WO_4 ^[126] beobachtet. Die Wolframsäure liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor, jedoch löst sie sich während der Reaktion in wässrigen Medien und hohen Temperaturen auf und wird zu H_xWO_3 unter Wasserstoff-Atmosphäre reduziert. Die Existenz von H_xWO_3 konnte allerdings nur für kurze Zeit nach der Reaktion mittels XRD Analyse nachgewiesen werden, da diese Verbindung bei Sauerstoff-Kontakt wieder re-oxidiert.^[125]

Um den Effekt der Wolframsäure in der Cellulose-Hydrogenolyse zu überprüfen, wurde ein Experiment mit Ruthenium auf Aktivkohle (Ru/AK) und Wolframsäure bei Standardreaktionsbedingungen (220 °C, 65 bar H_2 , 3 Stunden, 1000 rpm) durchgeführt und die Ergebnisse mit den Resultaten des Versuches, bei dem der Ru-W/AK-Katalysator zum Einsatz kam, verglichen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Menge an Aktivkomponenten in beiden Versuchen vergleichbar war. Mittels ICP-OES Analyse wurde der Massenanteil von Wolfram im Ru-W/AK-Katalysator bestimmt (36,7 %), demnach wurden für den Versuch 1,8 g/L Wolfram verwendet (Katalysator-Einwaage=0,5 g). Dementsprechend wurde 0,5 g Ru/AK-Katalysator und 2,5 g/L Wolframsäure (entspricht 1,84 g/L Wolfram) mit 5 g Cellulose und 100 g Wasser eingesetzt. Um eine bessere Aussage über die beiden Katalysatorsysteme treffen zu können, wurden zusätzliche Versuche mit kürzerer Reaktionszeit (eine und zwei Stunden) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12 Hydrogenolyse von Cellulose mit Ru-W/AK^a und Ru/AK+H₂WO₄^b. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Katalysator- system	Reaktions- zeit h	Cellulose- Umsatz %	Produktausbeute							
			Ma.-%							
			EG	PG	BD	Ery	Sor	Andere Polyole	MeOH+EtOH	Andere
Ru-W/AK	1	65	24,4	2,0	2,0	3,9	13,8	2,8	(1,0+1,1)	0,6
Ru-W/AK	2	84	34,5	2,8	2,9	5,8	17,0	1,4	(1,4+1,5)	0,9
Ru-W/AK	3	90	34,2	4,2	3,5	5,2	18,5	1,0	(1,3+0,6)	0,4
Ru/AK+H ₂ WO ₄	1	73	10,4	1,3	0,7	6,5	30,5	0,5	(0,5+0,3)	0,3
Ru/AK+H ₂ WO ₄	2	92	19,7	3,6	2,1	7,8	30,2	1,2	(1,2+0,8)	0,7
Ru/AK+H ₂ WO ₄	3	95	23,1	4,2	2,2	7,2	27,0	2,4	(1,2+0,6)	0,1

Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre (bei Reaktionstemperatur gemessen), 1000 rpm. ^aRu-W/AK: Katalysator-Einwaage=0,5 g, Wolfram-Anteil=36,7% (ICP-OES, entspricht 1,8 g/L Wolfram).

^bRu/AK: Katalysator-Einwaage=0,5 g, H₂WO₄: Säure-Einwaage=0,25 g (entspricht 1,84 g/L Wolfram).

EG=Ethylenglycol, PG=Propylenglycol, BD=1,2-Butandiol, Ery=Erythritol, Sor=Sorbitol, Andere Polyole=(Glycerol+1,2-Hexandiol), MeOH+EtOH=(Methanol+Ethanol), Andere=(Cellobiose+Glucose+Mannose+Mannitol+Xylitol+3-Hydroxytetrahydrofuran+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+3-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion+Essigsäure+Lävulinsäure).

Es konnte bestätigt werden, dass auch Wolframsäure in Kombination mit Ru/AK-Katalysator zur Bildung der gewünschten Polyole aus dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose führt. Bei der Reaktion mit Ru/AK+H₂WO₄ wurden höhere Cellulose-Umsätze zu jedem Zeitpunkt der Reaktion erreicht. Ursache hierfür ist die höhere Anzahl an ausgelösten und somit aktiven Wolfram-Spezies im Vergleich zur Hydrogenolyse mit Ru-W/AK-Katalysator. Im Fall des heterogenen Katalysators ist die Bildung der aktiven homogenen Spezies abhängig von der Geschwindigkeitsrate der Wolfram-Auslaugung, die kontinuierlich während der Reaktionszeit stattfindet. Die Gesamtausbeute an Polyolen befand sich in den selben Bereichen nach einer (~50 Ma.-%), zwei (~64 Ma.-%), und drei (~66 Ma.-%) Stunden Reaktionszeit unabhängig von dem für die Cellulose-Hydrogenolyse eingesetzten Katalysatorsystem. Allerdings variierten die Produktverteilungen der einzelnen Experimente aufgrund des Katalysator-Wechsels. Ethylenglycol wurde unabhängig von der Reaktionszeit mit um etwa 11-15 Ma.-% höheren Ausbeuten produziert, wenn die Umsetzung mit Ru-W/AK-Katalysator durchgeführt wurde. Andererseits konnte bei Zugabe von Wolframsäure eine höhere Sorbitol-Produktion beobachtet werden. Nach einer Stunde Reaktionszeit lag die Ausbeute an Sorbitol bei 30,5 Ma.-%, während die Menge an Sorbitol produziert beim Einsatz von Ru-W/AK um 55 % kleiner war (Ausbeute von 13,8 Ma.-% nach einer Stunde). Die Verlängerung der Hydrogenolyse auf drei Stunden erzielte eine Steigerung der Sorbitol-Ausbeute auf 18,5 Ma.-% (für Ru-W/AK), aber nicht im Fall des mit Wolframsäure versetzten Reaktionssystems.

Die Anzahl an aktiven Spezies beeinflusst die Hydrogenolyse der Cellulose wesentlich und kann das Produktspektrum deutlich verändern. Um diesen Einfluss für die Reaktion mit Ru/AK+H₂WO₄ zu

untersuchen, wurde eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Wolframsäure-Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis 10 g L⁻¹ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt.

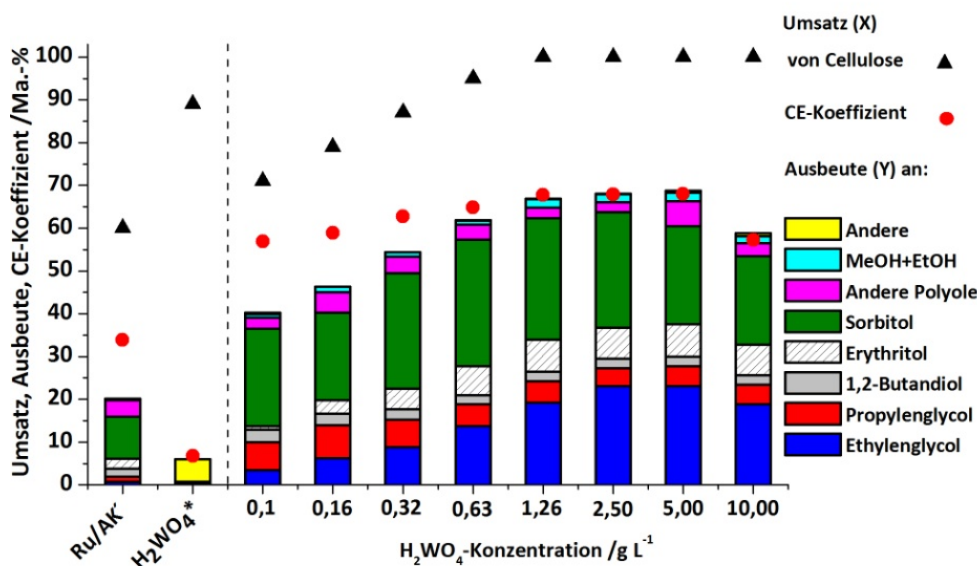


Abbildung 54 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru/AK-Katalysator und unterschiedlichen Einwaagen an Wolframsäure. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra. - Der Versuch wurde nur mit 0,5 g Ru/AK-Katalysator durchgeführt. *- Der Versuch wurde nur mit 5 g L⁻¹ H₂WO₄ durchgeführt.

Wie bereits die Versuche mit W/AK-Katalysator und Ru-W/AK-Katalysator (Kapitel 4.2) gezeigt haben, spielt Wolfram eine wichtige Rolle bei der Cellulose-Depolymerisierung und für das Erreichen hoher Umsätze. Folgerichtig muss sich auch die Menge an Wolframsäure entscheidend auf die Zersetzung der Cellulose auswirken. Mit zunehmendem Anteil der Säure im Reaktionssystem nahm der Cellulose-Umsatz zuerst steil zu und ab einer Konzentration von 1,26 g L⁻¹ H₂WO₄ konnte Vollumsatz erzielt werden. Gleichzeitig änderte sich mit der Erhöhung der eingesetzten Säure das atomare Verhältnis von Ruthenium und Wolfram und somit auch die Verteilung der Produkte. Bei niedrigen W-Konzentrationen (d.h. höheres atomares Verhältnis von Ru/W) wurde mehr Sorbitol gebildet, weil dieses Molekül über die Hydrierung von Glucose katalysiert durch Ruthenium-Spezies entsteht. So konnte in Präsenz von nur 0,063 g H₂WO₄ (Konzentration=0,63 g L⁻¹) eine maximale Sorbitol-Ausbeute von ~30 Ma.-% nach drei Stunden Reaktionszeit (standard) erreicht werden. Eine weitere Zugabe von Säure ließ die Ausbeute langsam sinken und bei einer Konzentration von 10 g L⁻¹ wurde nur noch 20 Ma.-% Ausbeute an Sorbitol erreicht. Anders als bei der Reaktion mit Ru-W/AK-Katalysator, bei der Ethylenglycol als Hauptprodukt in den höchsten Mengen gebildet wurde, wurde während der Reaktion mit Ru/AK+H₂WO₄ mehr Sorbitol produziert (siehe Abbildung 54). Bei der Ethylenglycol-Bildung werden die Glucose-Einheiten durch Wolfram-Spezies katalysiert und dabei

durch eine Retro-Aldol-Kondensation zuerst gespalten und anschließend hydriert. Aus diesem Grund wurde die maximale Ethylenglycol-Ausbeute bei einer anderen Konzentration ($2,5 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{WO}_4$) im Vergleich zur Sorbitol-Ausbeute erreicht. Die Ethylenglycol-Ausbeute betrug 23 Ma.-% und bei der Erhöhung der H_2WO_4 -Konzentration auf 10 g L^{-1} flachte die Ausbeute ein wenig ab (19 Ma.-%). Erythritol zeigte ein ähnliches Verhalten und die Konzentration stieg hier zuerst mit zunehmender Menge an Wolframsäure an und ab einer H_2WO_4 -Konzentration von $1,26 \text{ g L}^{-1}$ blieb sie konstant. Andere Polyole wie z.B. Propylenglycol und 1,2-Butandiol konnten bei niedrigen Säure-Konzentrationen mit höheren Ausbeuten detektiert werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Wolframsäure in Kombination mit dem heterogenen Ru/AK-Katalysator auch eine interessante Option für die Herstellung von flüssigen Polyolen aus Cellulose darstellt. Allerdings muss beachtet werden, dass der Cellulose-Umsatz und die Produktverteilung von der Säure-Menge stark abhängig sind und ggf. mehr Sorbitol auf Kosten des Ethylenglycols produziert wird. Tai et al.^[125] konnten zeigen, dass ein Katalysatorsystem bestehend aus Ru/AK und H_2WO_4 leicht wiederverwendet werden konnte, da die ausgelöste Wolfram-Spezies (H_xWO_3) nach der Reaktion oxidiert und anschließend durch Filtration problemlos abgetrennt werden konnte. Außerdem wurde nur eine geringe Abnahme der Ethylenglycol-Ausbeute um $\sim 5 \text{ Ma.-%}$ in zwanzig Recyclingversuchen nachgewiesen. Jedoch könnte eine in der Zukunft mögliche industrielle Applikation dieses Katalysatorsystems fraglich sein, da sich die ausgelöste Form der Wolframsäure aggressiv gegenüber den Reaktorwänden (Edelstahl 316L) verhielt und somit Korrosionsprobleme verursachen kann. Dies konnte mittels ICP-OES Messungen der Produktgemische nachgewiesen werden (Tabelle 13). Während in der Lösung, die nach der Reaktion mit heterogenem Ru-W/AK-Katalysator erhalten wurde, außer Wolfram keine weiteren metallischen Elemente gefunden werden konnten, wurde in der Flüssigphase der mit Ru/AK+ H_2WO_4 durchgeführten Experimente die Präsenz von Nickel und Eisen bestätigt. Die zwei Elemente Ni und Fe konnten nur aus der Reaktorwand gelöst werden, da keine anderen Quellen in dem Reaktionssystem identifiziert werden konnten.

Tabelle 13 Konzentrationen der gelösten Elemente bei den Versuchen mit Ru-W/AK-Katalysator und Ru/AK+H₂WO₄ ermittelt via ICP-OES Analyse. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Versuch	Konzentration				
	eingesetzte H ₂ WO ₄ g L ⁻¹	Ru g L ⁻¹	W g L ⁻¹	Ni g L ⁻¹	Fe g L ⁻¹
Ru/AK+H ₂ WO ₄	0,10	0,0	0,143	0,0	0,001
Ru/AK+H ₂ WO ₄	0,32	0,0	0,697	0,0	0,005
Ru/AK+H ₂ WO ₄	2,50	0,0	0,113	0,002	0,009
Ru/AK+H ₂ WO ₄	10,00	0,0	0,719	0,002	0,008
Ru-W/AK*	-	0,0	0,5	0,0	0,0
Ru-W/AK	-	0,0	0,127	n.g.	n.g.

* Katalysator mit einer Ru-Beladung von 8 Ma.-%.

n.g.- nicht gemessen.

4.6. Optimierung der Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator unter Einsatz einer Cellulose-Vorbehandlung

Heterogen-katalysierte Reaktionen bestehen mikroskopisch generell aus mehreren Teilschritten, die neben der rein chemischen Reaktion auch Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge beinhalten.^[168] Bei einer typischen Reaktion in der Flüssigphase mit einem festen porösen Katalysator setzt sich der gesamte Prozess aus drei Hauptschritten (=Makrokinetik) zusammen, die weiter unterteilt werden können: I) Stofftransport der Edukte (bestehend aus Konvektion, Diffusion und Porendiffusion); II) chemische Reaktion (=Mikrokinetik, bestehend aus Adsorption der Edukte, Oberflächenreaktion und Desorption der Produkte); III) Stofftransport der Produkte (bestehend aus Porendiffusion, Filmdiffusion und Konvektion).^[169] Jeder dieser Teilschritte kann für die gesamte Reaktion limitierend sein und somit die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Bei der Hydrogenolyse von Cellulose mit Hilfe des heterogenen Ru-W/AK-Katalysators muss außerdem darauf geachtet werden, dass nicht nur der Katalysator, sondern auch die Cellulose, als Feststoff vorliegt und die Cellulose-Partikeln zuerst depolymerisiert und dadurch “verflüssigt“ werden müssen, um an den weiteren Elementarreaktionsschritten teilnehmen zu können. Die Hydrolyse von Cellulose zu den Monomerbausteinen wurde anhand vieler kinetischer Untersuchungen als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt identifiziert.^{[112], [170]} Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der heterogen katalysierten Hydrolyse ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die der homogen-katalysierten Hydrolyse ist. Dabei spielen auch Faktoren wie der Kristallinitäts- und Polymerisierungsgrad, die Quellfähigkeit und die mechanische Zersetzung der Cellulose eine große Rolle.^[171] Eine Möglichkeit den letztgenannten Parameter zu variieren, bietet die mechanische Vorbehandlung von Cellulose in einer Kugelmühle. Das Mahlen zerkleinert die Partikeln der Cellulose, wodurch die reaktive Oberfläche vergrößert wird. Onda et al.^[106] publizierten, dass die

Anzahl an kristallinen Bereichen und daraus folgend der Polymerisierungsgrad zurückgegangen sind, wenn die Cellulose zwei Tage lang in einer Kugelmühle gemahlen wurde.

Die Cellulose wurde mit Hilfe einer Planeten-Kugelmühle (PM 100 Fa. Retsch) für verschiedene Zeitdauern (4, 15, 30, 120, 720 Minuten) mit 650 rpm gemahlen. Üblicherweise wurden 10-15 g der unbehandelten mikrokristallinen Cellulose eingewogen und mit ZrO_2 -Kugeln in einem 250 ml ZrO_2 -Mahlbecher eingesetzt. Somit konnte von jedem Mahlversuch eine Cellulose-Probe von 5 g für die Hydrogenolyse-Reaktion genommen werden und der Rest konnte für Charakterisierungsmethoden verwendet werden. Die Reaktion wurde unter Standardbedingungen, d.h. 5 g Cellulose mit 0,5 g Ru-W/AK-Katalysator und 100 g Wasser bei 220 °C unter Wasserstoffatmosphäre (65 bar) für drei Stunden Reaktionszeit durchgeführt. Um die Auswirkung dieser Vorbehandlungsmethode bezüglich der Reaktivität von Cellulose besser zu untersuchen, wurden für die 4 und 15 Minuten lang gemahlenen Proben zusätzliche Versuche mit kürzeren Reaktionszeiten (1 h, 2 h) durchgeführt und mit den Resultaten verglichen, bei denen die unbehandelte Cellulose umgesetzt wurde. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 55 zu sehen.

In der Literatur beschriebene Mahlprozeduren für die Cellulose-Vorbehandlung zeichnen sich durch relativ lange Behandlungsdauern von mehreren Tagen (z.B. 1 Tag^[172], 2 Tage^[106], 2-4 Tage^[173]) aus. Dass bereits eine kurze Mahldauer der Cellulose ihre Reaktivität positiv beeinflussen kann, zeigten die Cellulose-Umsätze der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente. Während der Umsatz der nicht vorbehandelten Cellulose nach einer Stunde bei 65 % lag, konnte für die nur vier Minuten gemahlene Cellulose ein Umsatz von 81 % und für die fünfzehn Minuten gemahlene Cellulose ein Umsatz von 93 % nach der gleichen Reaktionszeit erreicht werden. Die beiden Cellulose-Proben (4 und 15 Minuten gemahlen) konnten nach der Standardreaktionszeit von 3 Stunden vollständig umgesetzt werden. Diese Experimente zeigten, dass beim Einsatz von gemahlener Cellulose kürzere Reaktionszeiten ausreichen, um hohe Cellulose-Umsätze und Polyol-Ausbeuten zu erzielen.

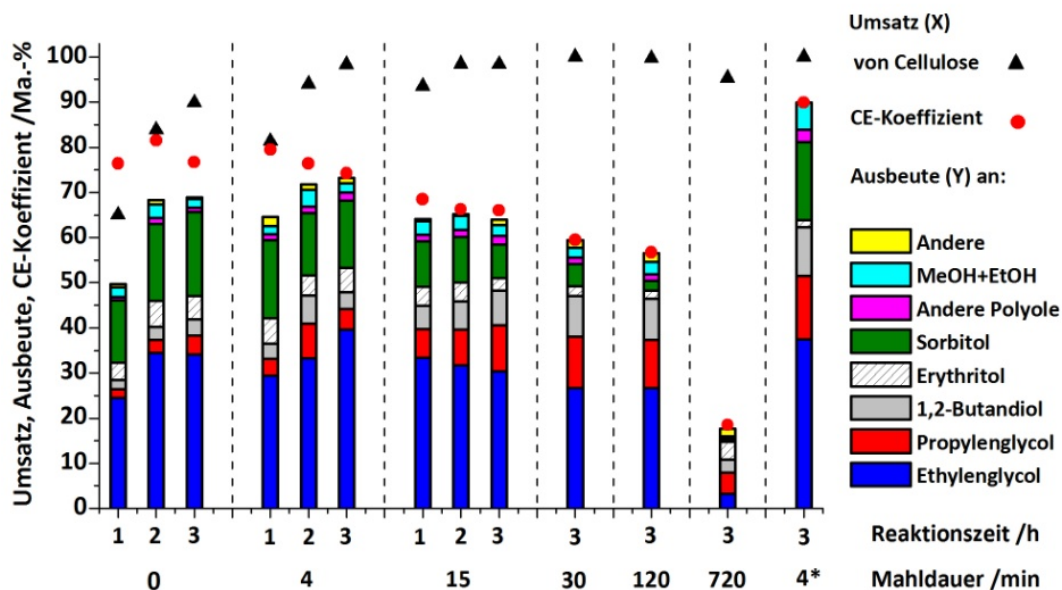


Abbildung 55 Hydrogenolyse von in einer Kugelmühle gemahlener Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator. Die Cellulose wurde über verschiedene Zeiträume in einer Kugelmühle bei 650 rpm vorbehandelt. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra. *- Die Cellulose wurde gemeinsam mit Ru-W/AK-Katalysator vier Minuten gemahlen (mix-milling).

Auch auf die Produktverteilung wirkte sich die Cellulose-Vorbehandlung aus. Mit vier Minuten gemahlener Cellulose nahm die Menge an Polyolen leicht zu und die Gesamtausbeute betrug ~70 Ma.-%, 40 Ma.-% davon bildete das Hauptprodukt Ethylenglycol. Die Ergebnisse der Versuche mit anderen Cellulose-Proben, die für längere Zeit in der Kugelmühle behandelt wurden, zeigten eine Abnahme bei der Produktion der gewünschten Produkte. Dies wurde vor allem beim Einsatz von 720 Minuten lang gemahlener Cellulose beobachtet, die Polyol-Ausbeute lag hier bei nur ca. 15 Ma.-% (3 Stunden Reaktionszeit). Mit zunehmender Vorbehandlungszeit wurde die Bildung von Produkten wie Sorbitol und Erythritol unterdrückt, währenddessen die Entstehung von kurzkettigen Polyolen wie Propylenglycol und 1,2-Butandiol in größeren Mengen auftrat.

Durch die zunehmende Reaktivität der Cellulose wird die Depolymerisierung und Hydrolyse zu Glucose-Einheiten begünstigt und daraus folgend befinden sich in dem Reaktionssystem größere Glucose-Konzentrationen. Dabei schien es, dass aufgrund der hohen Glucose-Konzentration und der schnellen Hydrolyse der Ru-W/AK-Katalysator nicht in der Lage war, die weiteren Reaktionen der entstandenen Zucker ausreichend schnell zu katalysieren, so dass diese zu Abbauprodukten und gasförmigen Produkten weiterreagierten. Somit ließ sich die zunehmende Lücke in der Produkt-Ausbeute und immer kleiner werdende CE-Koeffizienten erklären.

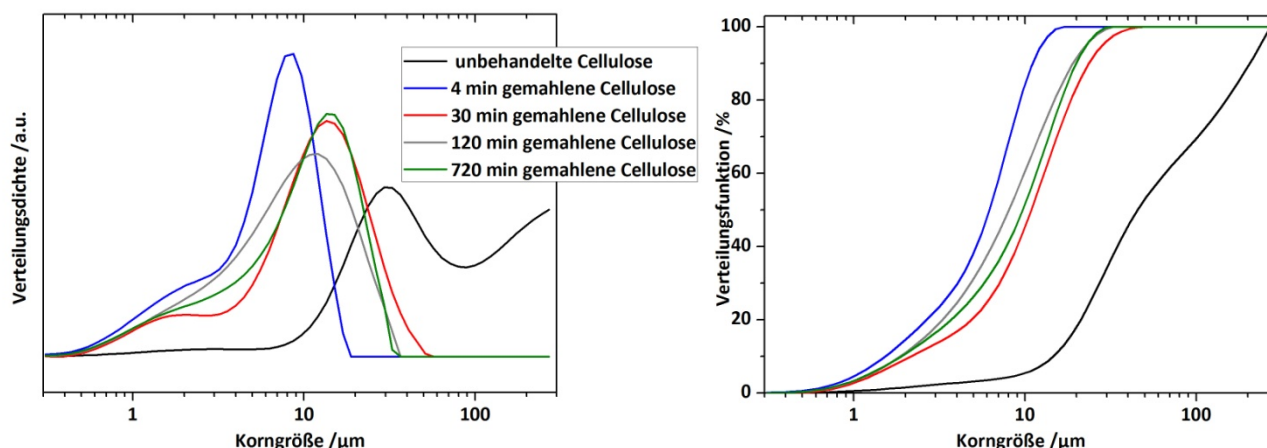


Abbildung 56 Korngrößenverteilungsdichten (rechts) und Korngrößensummenfunktionen (links) für die nicht gemahlene und mit unterschiedlichen Mahldauern gemahlene Cellulose-Proben.

Abbildung 56 zeigt die Korngrößenverteilungskurven der unterschiedlich vorbehandelten Cellulose-Proben. Es ist zu sehen, dass die Vorbehandlung der Cellulose in einer Kugelmühle zu einer deutlichen Veränderung der Partikelgrößenverteilung führte. Die gemahlene Proben wiesen Cellulose-Partikeln mit einer Korngröße kleiner als $45 \mu\text{m}$ auf, für den Fall der ungetriebenen Cellulose-Probe befanden sich nur $\sim 50 \%$ der Partikeln in diesem Bereich. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Resultaten der Hydrogenolyse-Versuche, da die vier Minuten gemahlene Cellulose-Probe sich durch Partikeln mit der kleinsten Korngröße ($< 15 \mu\text{m}$) auszeichnete und auch die beste Performance bezüglich der Polyol-Ausbeute während der Hydrogenolyse zeigte. Dass die für längere Zeit gemahlene Proben von Cellulose, Partikeln mit größerer Korngröße als die nur vier Minuten gemahlene Cellulose besitzen, ließ sich dadurch erklären, dass es bei längerer Mahldauer und der relativ hohen Mahlgeschwindigkeit (650 rpm) zu einer Agglomeration von Primärpartikeln durch das erneute Verhaken von Cellulosefasern kam.

Eine „mix-milling“ Vorbehandlungsmethode, die von Kobayashi et al.^[174] beschrieben wird, basiert darauf, dass der Katalysator gleichzeitig zusammen mit der Cellulose in einer Kugelmühle gemahlen wird. Dabei wurde ein guter physikalischer Kontakt zwischen festen Katalysator- und Substrat-Partikeln erzeugt und somit die Reaktion beschleunigt. Ein ähnlicher Effekt konnte auch von Liao et al.^[175] beim Einsatz eines Katalysatorsystems bestehend aus $5\text{Ru}/\text{AK}$ und Zirkoniumphosphat nachgewiesen werden, wobei eine hohe Ausbeute an langkettigen Zuckeralkoholen bei der hydrolytischen Hydrierung der Cellulose erreicht wurde. Um zu untersuchen, ob die „mix-milling“ Methode auch für die in dieser Arbeit untersuchte Cellulose-Hydrogenolyse mittels $\text{Ru-W}/\text{AK}$ -Katalysator einen positiven Effekt besitzt, wurde die Cellulose (5 g) zusammen mit dem heterogenen

Katalysator (0,5 g) vier Minuten lang gemahlen und darauffolgend mit 100 g Wasser für die Reaktion eingesetzt. Nach einer dreistündigen Reaktion konnte die beste Ausbeute an Polyolen von 84 Ma.-% bei Vollumsatz erreicht werden (siehe Abbildung 55, letzter Balken). Die Hauptprodukte dabei waren Ethylenglycol (37 Ma.-%), Sorbitol (17 Ma.-%), Propylenglycol (14 Ma.-%) und 1,2-Butandiol (11 Ma.-%). Der CE-Koeffizient erreichte einen hohen Wert von 90 %.

4.7. Umsetzung von anderen Cellulose-basierten Rohstoffen mittels Ru-W/AK-Katalysator

Cellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer auf der Welt und deswegen eignet sich die Umsetzung dieses nachwachsenden Rohstoffs hervorragend für die Gewinnung von Treibstoffen und Chemikalien. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass Cellulose in der Natur nicht als Reinstoff, sondern in der komplexen Struktur der sog. Lignocellulose vorliegt. In der hier vorgestellten Arbeit wurde zuerst mikrokristalline Cellulose, die eine definierte Zusammensetzung bietet, als Modellschubstanz ausgewählt, um für deren Umsetzung einen möglichst aktiven Katalysator zur Produktion wertvoller biobasierter Chemikalien zu entwickeln. Nachdem der heterogene Katalysator Ru-W/AK erfolgreich für die Hydrogenolyse von Cellulose präpariert und mit hohen Ausbeuten an Polyolen eingesetzt wurde, wurde der Katalysator für die Umsetzung von anderen Cellulose-basierten Rohstoffen getestet. Einerseits kamen verschiedene Zellstoffe mit einem sehr hohen Anteil an Cellulose zum Einsatz, andererseits wurden auch Lignocellulose-basierte Biomassearten verwendet, die neben der Cellulose auch andere Bestandteile wie Hemicellulose und Lignin enthalten. Dabei sollte untersucht werden, ob der Ru-W/AK-Katalysator in der Lage ist, industriell verarbeitete Zellstoffe, die perspektivisch aus der Altpapierverwertung stammen könnten sowie die in der Natur zur Verfügung stehenden nachwachsenden Rohstoffe zu veredeln. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den folgenden Abschnitten beschrieben und werden dort anschließend diskutiert.

4.7.1. Umsetzung unterschiedlicher Zellstoffe mittels Ru-W/AK-Katalysator

Zellstoffe entstehen beim chemischen Aufschluss von Pflanzenfasern und sind wichtige Rohstoffe der Papierindustrie. Die weltweite Produktion von Zellstoff wird auf etwa 165 Millionen Tonnen pro Jahr geschätzt.^[176] Das Material findet in zahlreichen Papierindustrieprodukten wie Papier, Karton, Warte, Hygieneprodukte und vielen anderen seine Verwendung. Diese Produkte stellen nach ihrer Nutzung, dann z.B. in Form von Altpapier, eine wichtige potentielle Rohstoffquelle (biogene Abfälle) für die Herstellung von neuen Chemikalien dar. Die Umwandlung von Altpapier in wertvolle Polyole könnte eine interessante Möglichkeit für die Wiederverwertung von Abfallstoffen der Papierindustrie bedeuten und aus diesem Grund wurden Hydrogenolyse-Reaktionen mit Zellstoff und dem Ru-W/AK-Katalysator

durchgeführt. Um zu testen, wie sich unterschiedliche Zellstoffe für die Polyol-Produktion eignen, wurde bei der Auswahl der Zellstoffe darauf geachtet, dass diese aus unterschiedlichen Pflanzenquellen (Laubholz vs. Nadelholz) und mit unterschiedlichen Herstellverfahren (Sulfat- vs. Sulfite-Verfahren) produziert wurden. Es wurden vier verschiedene Zellstoffe aus dem Fachgebiet Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik (PMV) der TU Darmstadt bezogen und für die Hydrogenolyse-Reaktion mittels Ru-W/AK-Katalysator eingesetzt. Konkret handelte es sich um ungebleichten und gebleichten Kiefernzellstoff, Birkenzellstoff und Eukalyptuszellstoff. Die ausgewählten Zellstoffe wurden zuerst mit einer Schere zerkleinert, dann für 5 Minuten in einer Schlagmessermühle und nachfolgend in einer Planeten-Kugelmühle (10 Minuten, 650 rpm) gemahlen. Die Details der Vorbehandlungsmethode können im experimentellen Teil der Arbeit in Kapitel 3.3 (Tabelle 2) gefunden werden. Die Unterschiede im Aussehen der Zellstoffe vor und nach der Vorbehandlung sind wiederum in Abbildung 57 zu sehen.

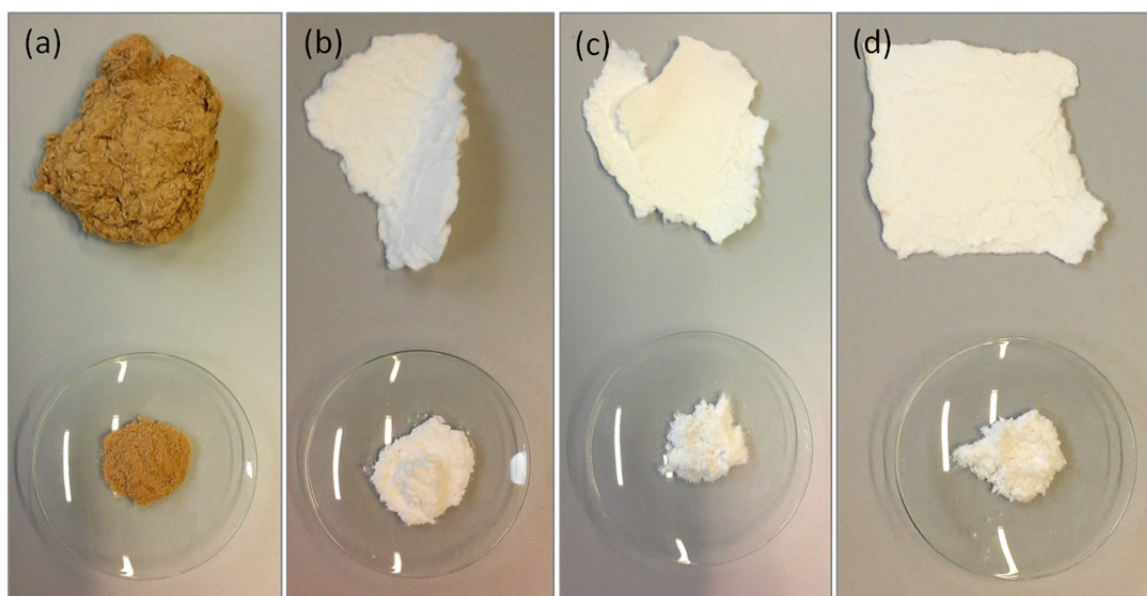


Abbildung 57 Unterschiedliche, für die Hydrogenolyse-Reaktion eingesetzte Zellstoffe: (a) ungebleichter Kiefernzellstoff, (b) gebleichter Kiefernzellstoff, (c) Birkenzellstoff, (d) Eukalyptuszellstoff. In der Abbildung oben sind die Zellstoffe vor der Vorbehandlungs- und unten im Bild nach der Vorbehandlungsprozedur zu sehen.

Es wurden 5 g Zellstoff mit 0,5 g Ru-W/AK-Katalysator und 100 g Wasser in den Batch-Reaktor gegeben und bei 220 °C unter 65 bar Wasserstoffatmosphäre für drei Stunden umgesetzt. Nach der Reaktion wurde zuerst die Gasphase entnommen und mit Hilfe eines IR-Detektors analysiert. Anschließend konnte das flüssige Produktgemisch filtriert, die Flüssigphasen-Proben entnommen und analysiert werden. Die erreichten gravimetrisch bestimmten Umsätze der Versuche mit Zellstoff, die Produktausbeuten sowie die CE-Koeffizienten werden in Abbildung 58 gezeigt.

Der Ru-W/AK-Katalysator zeigte eine sehr hohe Aktivität bei den Reaktionen mit allen vier Zellstoffen, die Umsätze lagen ebenfalls in einem sehr hohen Bereich (89-100 %). Wie erwartet, wurden deutliche Unterschiede bei der Bildung der Produkte beobachtet. Im Fall der Hydrogenolyse mit dem ungebleichten Kiefernzellstoff konnte nur ~10 Ma.-% Gesamtausbeute an Polyolen detektiert werden, die Ketone wie z.B. 1-Hydroxy-2-Propanon, 1-Hydroxy-2-Butanon oder 3-Hydroxy-2-Butanon wurden aber in einer höheren Menge (Ausbeute 19 Ma.-%) produziert. Anders als bei der Umsetzung von ungebleichtem Kiefernzellstoff konnten bei der Umsetzung des gebleichten Kiefernzellstoffs, Birkenzellstoffs und Eukalyptuszellstoffs bessere Ergebnisse hinsichtlich der Polyol-Ausbeute erreicht werden. Der Ru-W/AK-Katalysator erzielte eine Ausbeute von 32 Ma.-% für den Fall des verwendeten gebleichten Kiefernzellstoffs und 41 Ma.-% für die Reaktion mit dem Birkenzellstoff. Die Ausbeute konnte noch weiter auf 60 Ma.-% gesteigert werden, wenn der Eukalyptuszellstoff mit Hilfe des heterogenen Katalysators umgesetzt wurde.

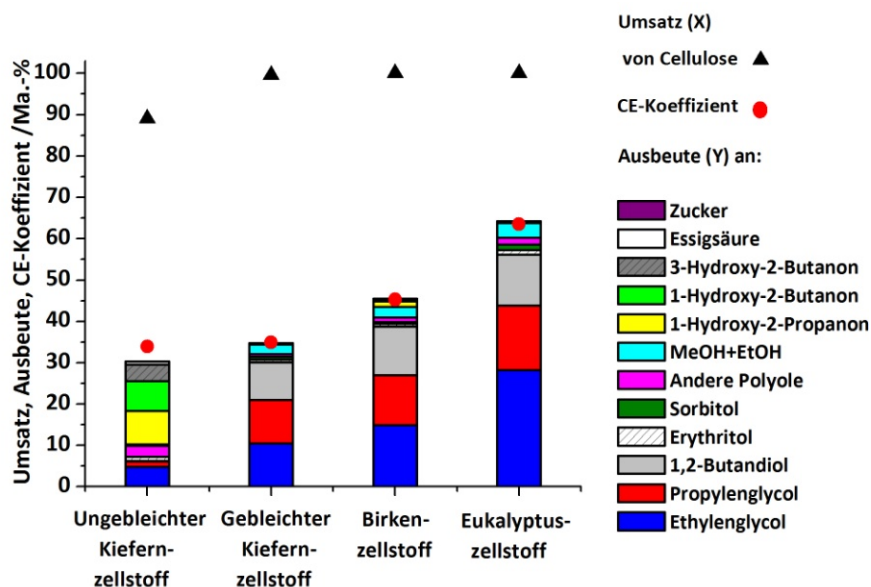


Abbildung 58 Umsetzung von unterschiedlichen Zellstoffen mittels Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Zellstoff, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Diese Ausbeute ist lediglich um 10 Ma.-% kleiner als die im Fall der Hydrogenolyse von mikrokristalliner Cellulose erreichte Gesamtausbeute an Polyolen. Für beide Reaktionen konnte auch die gleiche Verbindung (Ethylenglycol) als Hauptprodukt ausgemacht werden. Die EG-Ausbeute für die Eukalyptuszellstoff-Umsetzung nahm einen Wert von ca. 28 Ma.-% an, bei der Cellulose-Umsetzung waren es 34 Ma.-%. Überraschenderweise wurde beim Einsatz von Eukalyptus-basiertem Zellstoff kaum Sorbitol gebildet. Zusätzlich stieg die Bildung von kurzkettingen Polyolen wie Propylenglycol und 1,2-Butandiol, wobei die Ausbeuten der zwei letztgenannten Komponenten einen dreimal so großen Wert von 16 und 12 Ma.-% als im Vergleich zu der Reaktion mit reiner Cellulose erreichten. Hierbei

wiesen die Ergebnisse darauf hin, dass die Retro-Aldol-Kondensationen der Zucker und der darauffolgenden Hydrierung der ungesättigten Moleküle (Ketonen und Aldehyde) zu kurzkettigen Polyolen schneller im Vergleich zu den direkten Hydrierungsreaktionen der Zucker zu langkettigen Zuckeralkoholen ablaufen.

Die verwendeten Zellstoffe wurden auf den Anteil an α -Cellulose hin untersucht und die Werte mit den Ergebnissen der Versuche verglichen, um eine potentielle Abhängigkeit der Polyol-Ausbeute vom Cellulose-Gehalt zu finden. Die Anteile an α -Cellulose nahmen in der folgenden Reihenfolge ab: ungebleichter Kiefernzellstoff (91 Ma.-%) > Eukalyptuszellstoff (88 Ma.-%) > gebleichter Kiefernzellstoff (87 Ma.-%) > Birkenzellstoff (85 Ma.-%). Daraus geht hervor, dass für die untersuchten Proben keine eindeutige Korrelation zwischen einer hohen Polyol-Bildung und den α -Cellulose-Anteilen existiert.

Zudem wurden Korngrößenverteilungen der jeweiligen Zellstoffe angefertigt (Abbildung 59) sowie die Zusammensetzungen mittels Elementaranalyse untersucht (Tabelle 14). Die gewonnenen Ergebnisse zeigten, dass der Eukalyptus-Zellstoff, der die beste Performance bezüglich der Polyol-Ausbeute erbrachte, auch aus Partikeln mit der geringsten Korngröße bestand (80 % der Partikeln kleiner als $46\ \mu\text{m}$). Bei den anderen drei Zellstoffen wurden größere Partikeln festgestellt und die Korngröße stieg in folgende Reihenfolge: ungebleichter Kiefernzellstoff (80 % < $63\ \mu\text{m}$), Birkenzellstoff (80 % < $124\ \mu\text{m}$), gebleichter Kiefernzellstoff (80 % < $216\ \mu\text{m}$). Die unbehandelte mikrokristalline Cellulose besitzt 80 % Partikeln, die kleiner als $155\ \mu\text{m}$ sind.

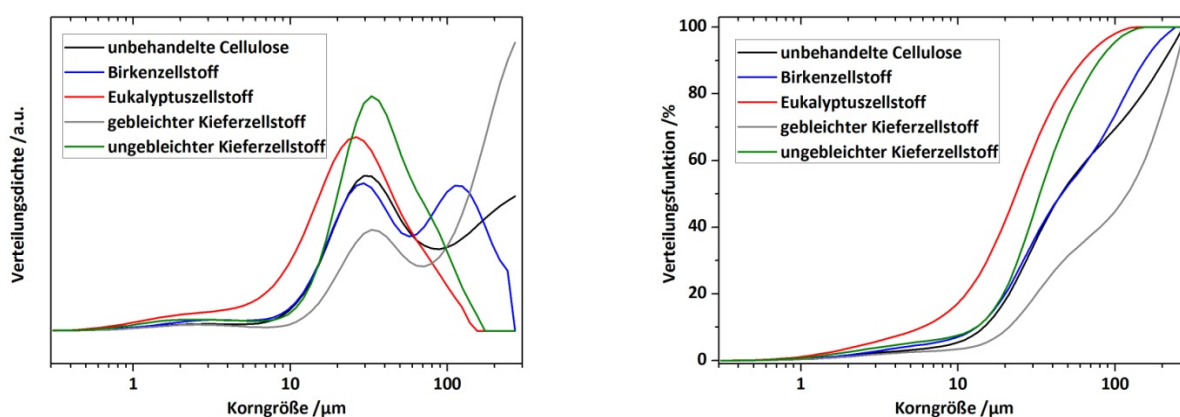


Abbildung 59 Korngrößenverteilungsdichten (rechts) und Korngrößenverteilungsfunktionen (links) für die nicht gemahlene Cellulose und die unterschiedlichen Zellstoff-Proben.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten, dass die verschiedenen Materialien eine sehr große Ähnlichkeit bezüglich N, C, H und O Anteilen zu mikrokristalliner Cellulose aufweisen. In welchen molekularen Bausteinen die einzelnen Elemente vorliegen, ist anhand dieser Analysemethode nicht

möglich zu bestimmen. Für die nicht gebleichten Zellstoffe ist zuweilen bekannt, dass diese noch bis zu 3 Ma.-% an Lignin beinhalten.^[177] Dies könnte der Grund für die niedrigste Polyol-Ausbeute der Hydrogenolyse mit dem ungebleichten Kiefernzellstoff sein.

Tabelle 14 Übersicht über die erhaltenen Daten der Elementaranalyse von mikrokristalliner Cellulose und unterschiedlichen Zellstoff-Proben.

Probe	N-Anteil	C-Anteil	H-Anteil	O-Anteil ^a
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
Mikrokristalline Cellulose	0,0	42,7	6,4	50,9
Birkenzellstoff	0,0	41,3	6,7	52,0
Eukalyptuszellstoff	0,0	41,5	6,7	51,8
Gebleichter Kiefernzellstoff	0,0	42,6	6,6	50,8
Ungebleichter Kiefernzellstoff	0,0	41,7	6,7	51,6

^a Sauerstoff-Anteil wurde aus der Differenz zu 100 % berechnet.

Um noch weitere Informationen zu der Erklärung der unterschiedlichen Produktspektren, die während der Zellstoff-Umsetzung erhalten wurden zu gewinnen, wurde der Fokus der Untersuchungen auf den Ursprung und die Herstellungsweise der Zellstoffe gelegt. Die ungebleichten und gebleichten Kiefernzellstoffe gehören zu der Kategorie der Nadelholz-Zellstoffe und wurden in einem Sulfataufschluss- bzw. Kraftprozess hergestellt. Die auf Birke und Eukalyptus basierenden Zellstoffe sind typische Vertreter der Laubholz-Zellstoffe und wurden im Gegensatz zum Kiefernzellstoff in einem Sulfitverfahren produziert. Aus der Literatur kann entnommen werden, dass es deutliche qualitative Unterschiede zwischen Nadelholz- und Laubholzzellstoffen gibt.^{[177], [178]} Nadelholz-Sulfatzellstoff hat lange, feste Fasern von durchschnittlich 3,3 mm Länge. Laubholz-Zellstoff hat kürzere Fasern von etwa 1 mm Länge. Daraus folgend sind die Zellstoffe, die durch den alkalischen Sulfatprozess hergestellt werden, deutlich fester und besitzen eine höhere Reißfestigkeit im Vergleich zu Sulfitzellstoffen.^[178]

Die unterschiedlichen Herstellverfahren beeinflussen die Eigenschaften der Zellstoffe, wodurch auch die Umsetzung dieser Stoffe signifikant beeinflusst werden kann. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Ru-W/AK-Katalysator auch die industriell hergestellten Zellstoff-Materialien in wertvolle Polyole umzusetzen konnte, wobei die Laubholz-Sulfitzellstoffe, die kleinere Partikeln aufwiesen, eine besonders hohe Ausbeute von bis zu 60 Ma.-% erreichten.

Die Analyse der Gasphase (Tabelle 15), die am Ende jeder Reaktion entnommen wurde, zeigte, dass die Hydrogenolyse der Zellstoffmaterialien zu einer leichten Zunahme der Ausbeute von Gasphasenprodukten, vor allem CO und CH₄ führte. Jedoch sind die Ergebnisse sehr ähnlich zu denen, die nach der Reaktion mit mikrokristalliner Cellulose gemessen wurden.

Tabelle 15 Übersicht über die Ergebnisse der Gasphasen-Analyse der Hydrogenolyse von Cellulose und anderen Zellstoffe mit dem heterogenen Katalysator Ru-W/AK.

Reaktion	Ausbeute /Ma.-%				
	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Alle
Mikrokristalline Cellulose	Spuren	0,1	1,3	0,1	1,5
Birkenzellstoff	0,6	0,1	1,4	0	2,6
Eukalyptuszellstoff	0,3	Spuren	1,9	0	2,2
Gebleichter Kiefernzellstoff	0,7	0,2	1,7	0	2,6
Ungebleichter Kiefernzellstoff*	-	-	-	-	-

*Die Gasphasenprobe wurde nicht analysiert.

4.7.2. Umsetzung von Lignocellulose-basierter Biomasse mittels Ru-W/AK-Katalysator

Jährlich entstehen weltweit ca. 170 Milliarden Tonnen pflanzlicher Biomasse, die eine vielversprechende erneuerbare Ressource für die Gewinnung von Treibstoffen und Chemikalien darstellt.^[10] Die lignocellulosehaltige Biomasse kann aus einer Vielzahl von Quellen stammen wie z.B. Energiepflanzen, Holz, Agrar-Reststoffe (Stroh, Bagasse) oder auch biogene Abfälle wie Altpapier. Der Einsatz dieser Stoffe für die Chemikalien- und Treibstoff-Produktion ist sehr vorteilhaft, da diese Rohstoffe zum einen reichlich vorhanden und zum anderen relativ kostengünstig sind. Außerdem steht Lignocellulose nicht in Konkurrenz zu Nahrungsmitteln, was in Zeiten einer immer noch wachsenden Weltbevölkerung ein entscheidender Aspekt für die Nutzung eines nachwachsenden Rohstoffs ist.

Umsetzung von unbehandelter Biomasse In dieser Arbeit wurde das Konzept verfolgt in der Natur vorkommende lignocellulosehaltige Biomasse in bio-basierte Polyolen umzusetzen. Es wurden drei verschiedene Biomassearten - Gerstenstroh, Bambusblätter und Hanfspäne - ausgesucht und für die Hydrogenolyse mittels Ru-W/AK-Katalysator eingesetzt. Bevor die Reaktion gestartet wurde, war es notwendig, die Biomasse-Proben zu zerkleinern. Dafür wurden zuerst die Proben mit einer Schere geschnitten, in einer Schlagmessermühle für 5 Minuten zerhackt und anschließend in einer Kegelmahlwerk-Mühle für 10 Minuten gemahlen. Die Details der Vorbehandlungsprozedur sowie Angaben über den Ursprung der Stoffe sind in Kapitel 3.3 in Tabelle 2 zu finden. Die Unterschiede im Aussehen vor und nach der Mahlprozedur sind in Abbildung 60 zu sehen.

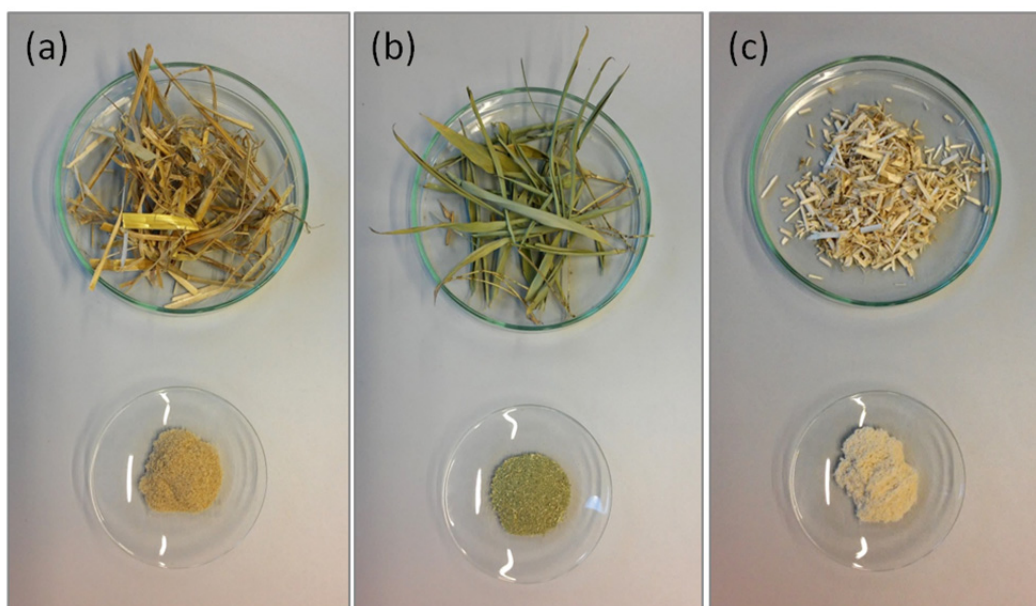


Abbildung 60 Unterschiedliche für die Hydrogenolyse-Reaktion eingesetzte Biomassearten: (a) Gerstenstroh, (b) Bambusblätter, (c) Hanfspäne. In der Abbildung oben sind die Proben vor und unten im Bild nach der Vorbehandlungsprozedur zu sehen.

Die Versuche mit den unterschiedlichen Biomassearten wurden nach der gleichen Versuchsprozedur und bei den Standard-Reaktionsbedingungen (5 g Biomasse, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar Wasserstoffdruck, 1000 rpm, 3 h) wie die Hydrogenolyseversuche mit Cellulose und dem Ru-W/AK-Katalysator durchgeführt. Für die Auswertung der Versuche war es wichtig, die Anteile der einzelnen Bausteine der Lignocellulose (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) zu kennen, da die Ausbeuten der untersuchten Produkte rechnerisch auf dem Gehalt an Cellulose und Hemicellulose basieren. Aus diesem Grund wurden alle Proben diesbezüglich detailliert analysiert. Die Zusammensetzungen der Proben sind in Tabelle 16 zu finden. Die für die Analyse verwendeten analytischen Methoden sind im experimentellen Teil der Arbeit in Kapitel 3.3 aufgeführt. Die Produkte, die bei der Umsetzung des Lignins entstehen können, sind aromatische Verbindungen wie Phenole (z.B. p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol, Sinapylalkohol) und Derivate dieser Verbindungen. Diese Produkte konnten anhand sehr kleiner Signale in den GC-MS-Chromatogrammen identifiziert werden, eine Quantifizierung anhand der GC-Daten wurde nicht vorgenommen.

Tabelle 16 Zusammensetzung der Cellulose sowie Lignocellulose-basierter Biomasse-Proben.

Biomasse	Elementaranalyse /Ma.-%				Zusammensetzung ^b /Ma.-%					
	N	C	H	O ^a	Lignin	Hemicellulose	Cellulose	Asche	Extraktstoffe	Σ
Cellulose	0,0	42,7	6,4	50,9	-	-	97,2	-	-	97,2
Gerstenstroh	0,3	45,3	6,4	-	19,6	20,8	40,7	1,9	3,1	86,1
Bambusblätter	3,0	38,0	5,5	-	16,2	17,8	17,9	11,9	n.g.	63,8
Hanfspäne	0,1	45,6	6,3	-	21,0	14,5	34,1	1,7	n.g.	71,3

^a Der Sauerstoff-Anteil wurde aus der Differenz zu 100 % berechnet. Für die reale Biomasse konnte die Bestimmung des Sauerstoff-Anteils nicht verwendet werden, da auch andere Bestandteile sich in der Biomasse befinden.

^b Zusammensetzung von Biomasse-Proben angegeben in Ma.-% basierend auf der Masse der luftgetrockneten Biomasse. Die Werte sind die Resultate einer Doppelbestimmung. Der Wassergehalt der Biomasse betrug ca. 8 Ma.-%. Hemicellulose = (Xylan + Arabinan). Cellulose = Glucan.

n.g. - nicht gemessen

Die Ergebnisse der Versuche, d.h. die Umsätze der jeweiligen Stoffe und die Ausbeuten der Flüssigphasenprodukte sind in Abbildung 61 abgebildet. Um einen Überblick und einen besseren Vergleich zu dem Standard-Versuch mit der mikrokristallinen Cellulose zu erhalten, wurden die Ergebnisse dieses Experiments sowie die besten Ergebnisse, die während der „mix-milling“ Hydrogenolyse (Katalysator und Cellulose vor dem Experiment zusammen vier Minuten in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen) in derselben Graphik als Referenz dargestellt.

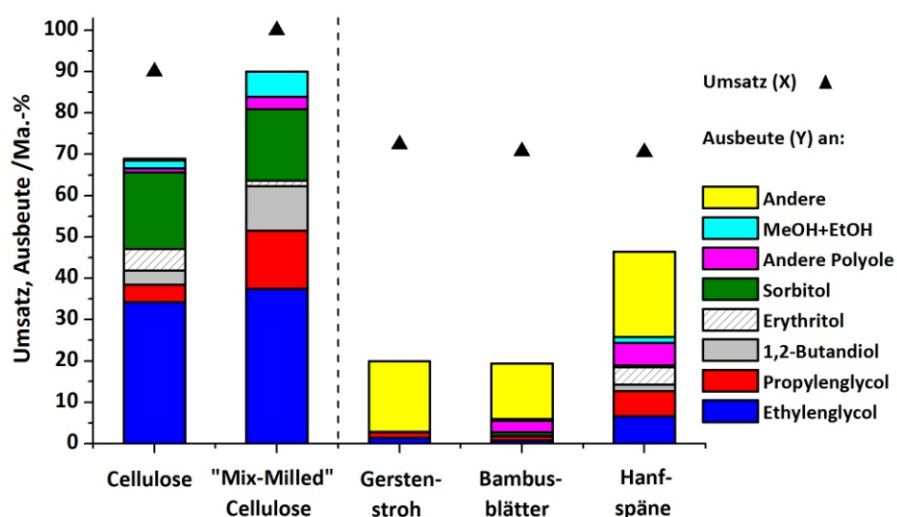


Abbildung 61 Hydrogenolyse von Cellulose und anderen Lignocellulose-basierten Biomasse-Proben mittels Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Biomasse, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Die Umsätze der Biomasse-Proben befanden sich in einem vergleichsweise niedrigeren Bereich (~70 %) als die Umsätze der Cellulose (>90 %). Allerdings ließ sich nicht feststellen, wie groß die Umsetzung der in Stroh enthaltenen Cellulose- und Hemicellulose-Fraktion bei einem 72 %-igen Umsatz von Stroh bei der Reaktion war. Auch im Fall des Einsatzes von Bambusblättern für die Hydrogenolyse und bei der Reaktion mit Hanfspänen konnte dies nicht ermittelt werden. Im Vergleich zu der Cellulose-Hydrogenolyse nahm die Konzentration der bekannten Produkte in der Flüssigphase während der Biomasse-Umsetzung deutlich ab, was mit niedrigeren Ausbeuten an bekannten Produkten einhergeht. Bei der Reaktion mit Stroh und Bambusblättern wurden nur geringe Ausbeuten an Polyolen erreicht (2,9 Ma.-% für Stroh, 5,6 Ma.-% für Bambusblätter). Andererseits wurden Ketone (z.B. 1-Hydroxy-2-Propanon, 1-Hydroxy-2-Butanon), organische Säuren (z.B. Essigsäure) oder andere unerwünschte Produkte in größeren Mengen produziert (17,1 Ma.-% für Stroh, 13,4 Ma.-% für Bambusblätter). Interessanterweise zeigte die Hanf-Probe bei der Reaktion mit dem Ru-W/AK-Katalysator bessere Ergebnisse. Die Polyol-Ausbeute stieg auf einen Wert von 24,4 Ma.-% an, wobei vor allem Ethylenglycol, Propylenglycol und 1,2-Hexandiol erhalten wurden. Es konnte eine leicht höhere Ausbeute an unerwünschten Neben- und Degradationsprodukten detektiert werden (20,6 Ma.-%), davon ca. 8,7 Ma.-% Ketone und eine hohe Ausbeute an Essigsäure von 11,5 Ma.-%. Die Ergebnisse der Versuche zeigten, dass die komplexe Zusammensetzung der Biomasse-Proben einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion und die Bildung der Polyole hatte. Die Zunahme an unerwünschten Produkten und die geringe Polyol-Ausbeute wurden möglicherweise aufgrund der Präsenz von Lignin, die den heterogenen Ru-W/AK-Katalysator deaktivieren könnte, verursacht. Dass der Katalysator deaktiviert wurde, untermauert die hohe Ausbeute an Essigsäure. Diese Verbindung wurde bereits bei der Cellulose-Hydrogenolyse ohne Einsatz von Katalysator in größeren Konzentrationen gebildet. Zudem wurde berichtet, dass Essigsäure bei der Zersetzung der Acetyl-Gruppen von Xylose, dem Monomer-Baustein von Hemicellulose entsteht.^[62]

Organosolv-Prozess und Hydrogenolyse der vorbehandelten Biomasse Um Biomasse reaktiver und zugänglicher für den biologischen oder chemischen Abbau zu machen, wurden zahlreiche Vorbehandlungsmethoden entwickelt.^{[45], [46], [48]} Da die Art der Vorbehandlung den gesamten Prozess beeinflussen kann, ist es bei der Entwicklung einer effektiven Vorbehandlungsmethode von großer Bedeutung, diese direkt mit den nächsten Prozessschritten zu testen und zu optimieren.^[43] Ziel der Vorbehandlungsverfahren ist es, die Biomasse zu fraktionieren, d.h. in ihre eigenen Bestandteile (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) zu zersetzen und zu trennen, um somit die einzelnen Fraktionen in den weiteren Prozessen einfacher verarbeiten zu können.^[44]

Um eine möglichst effektive Hydrogenolyse der sich in der Natur befindlichen Stoffe zu erreichen, um also Polyole mit einer hohen Ausbeute produzieren zu können, wurde die in dieser Arbeit eingesetzte Biomasse fraktioniert und dann für die Reaktion mit dem Ru-W/AK-Katalysator eingesetzt. Dabei

wurde für die Fraktionierung das Organosolv-Verfahren ausgewählt. Bei diesem Prozess wird die Biomasse in einer Mischung bestehend aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, oder Tetrahydrofurfuryl-Alkohol aufgeschlossen und anschließend separiert.^[54] Dabei wird ein Feststoff, sog. Organosolv-Pulpe, der reich an Cellulose ist, gewonnen. Zusätzlich entsteht nach der Prozedur der Organosolv-Liquor, in dem sich die Hemicellulose und Lignin in einer gelösten Form befinden.^[55] Das Organosolv-Verfahren wurde von vielen wissenschaftlichen Gruppen vor allem im Hinblick auf die Verbesserung der Herstellung von Bioethanol getestet.^{[54], [55], [62], [63], [64], [179]}

Wie oben erwähnt, ist die Anpassung der optimalen Bedingungen der Methode nur dann möglich, wenn die Auswirkungen der Biomasse-Vorbehandlung simultan mit dem darauffolgenden Prozessschritt untersucht werden. Aus diesem Grund wurden verschiedene Reaktionsbedingungen des Organosolv-Verfahrens getestet und die erhaltenen Pulpen wurden für die Hydrogenolyse mit dem Ru-W/AK-Katalysator verwendet. Für diese Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde ausschließlich Gerstenstroh genutzt, als Lösungsmittel wurde Ethanol gewählt und es wurde ein Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff von 14 kg Lösung/1 kg lufttrockener Biomasse festgelegt.^[179] Dazu wurden weitere Parameter wie das Ethanol zu Wasser Verhältnis, die Temperatur und die Dauer der Vorbehandlung variiert und untersucht. Die gewählten Reaktionsbedingungen sowie die Zusammensetzung der aus dem Organosolv-Prozess resultierenden Pulpen befinden sich in Tabelle 17. Darüber hinaus sind in derselben Tabelle auch die Daten zu den Ausbeuten der Pulpen aufgelistet.

Tabelle 17 Zusammensetzung von frischem Gerstenstroh und verschiedenen Organosolv-Pulpen.

#	Organosolv- Verfahren (EtOH/H ₂ O; t; T) ^a	Pulpen- Ausbeute Ma.-%	Zusammensetzung ^c Ma.-%					Σ
			Lignin	Hemicellulose	Cellulose	Asche	Extraktstoffe	
1	Gerstenstroh frisch	-	19,6	20,8	40,7	1,8	2,1	85,0
2	(0/100; 150; 170)	57,6	29,1	4,6	55,2	n.g.	n.g.	88,9
3	(20/80; 150; 170)	55,8	19,6	7,7	58,5	n.g.	n.g.	85,8
4	(50/50; 150; 170)	68,3	13,9	19,5	47,7	0,8	n.g.	81,1
5	(80/20; 150; 170)	74,8	12,3	22,5	45,4	n.g.	n.g.	80,2
6	(100/0; 150; 170)	78,9	21,6	24,3	36,7	n.g.	n.g.	82,6
7	(50/50; 60; 170)	76,0	18,5	19,5	41,5	0,6	n.g.	79,5
8	(50/50; 60; 185)	65,6	16,1	19,6	49,2	0,6	n.g.	84,9
9	(50/50; 60; 200)	57,6	13,2	14,0	57,5	0,5	n.g.	84,7
10	(50/50; 60; 220)	43,5	10,4	5,7	65,3	n.g.	n.g.	81,4
11	(50/50; 240; 170)	58,4	6,8	16,0	52,6	n.g.	n.g.	75,4

^a (EtOH/H₂O; t; T) = (Ma.-% Ethanol/Ma.-% Wasser Lösung; Reaktionsdauer in Minuten; Reaktionstemperatur in °C)

^b Pulpen-Ausbeute angegeben in Ma.-% basierend auf der Masse der luftgetrockneten Biomasse.

^c Zusammensetzung der Pulpen angegeben in Ma.-% basierend auf der Masse der luftgetrockneten Biomasse. Die Werte sind die Resultate einer Doppelbestimmung. Wassergehalt der Biomasse betrug ca 8 Ma.-%. Hemicellulose = (Xylan + Arabinan). Cellulose = Glucan.

n.g. - nicht gemessen.

Da es aus wirtschaftlicher Sicht von Bedeutung ist, wie groß die Menge an Rohstoff ist, die während des Prozesses verloren geht, wurden auch die „Pulpe-Ausbeuten“ berechnet. Dabei wurde die Masse an Pulpe, die nach dem Organosolv-Verfahren gewonnen wurde zu der eingesetzten Masse an Stroh ins Verhältnis gesetzt. Um Veränderungen bei der Hydrogenolyse, die durch den Einsatz des Organosolv-Verfahrens hervorgerufen wurden, besser zu verstehen und später auch Rückschlüsse bzgl. der Optimierung der Hydrogenolyse-Reaktion zu ziehen, wurden neben der Zusammensetzung der verschiedenen Organosolv-Pulpen auch andere Größen betrachtet. Dabei handelte es sich um die Anteile des Lignins, der Hemicellulose sowie der Cellulose, die nach der Delignifizierung in den Pulpen zurückgeblieben sind (d.h. Masse an Lignin in Organosolv-Pulpe zur Masse an Lignin in frischem Stroh; Masse an Hemicellulose in Organosolv-Pulpe zur Masse an Hemicellulose in frischem Stroh; Masse an Cellulose in Organosolv-Pulpe zur Masse an Cellulose in frischem Stroh). Diese Größen sind in Abhängigkeit der verwendeten Reaktionsbedingungen in Abbildung 62 dargestellt.

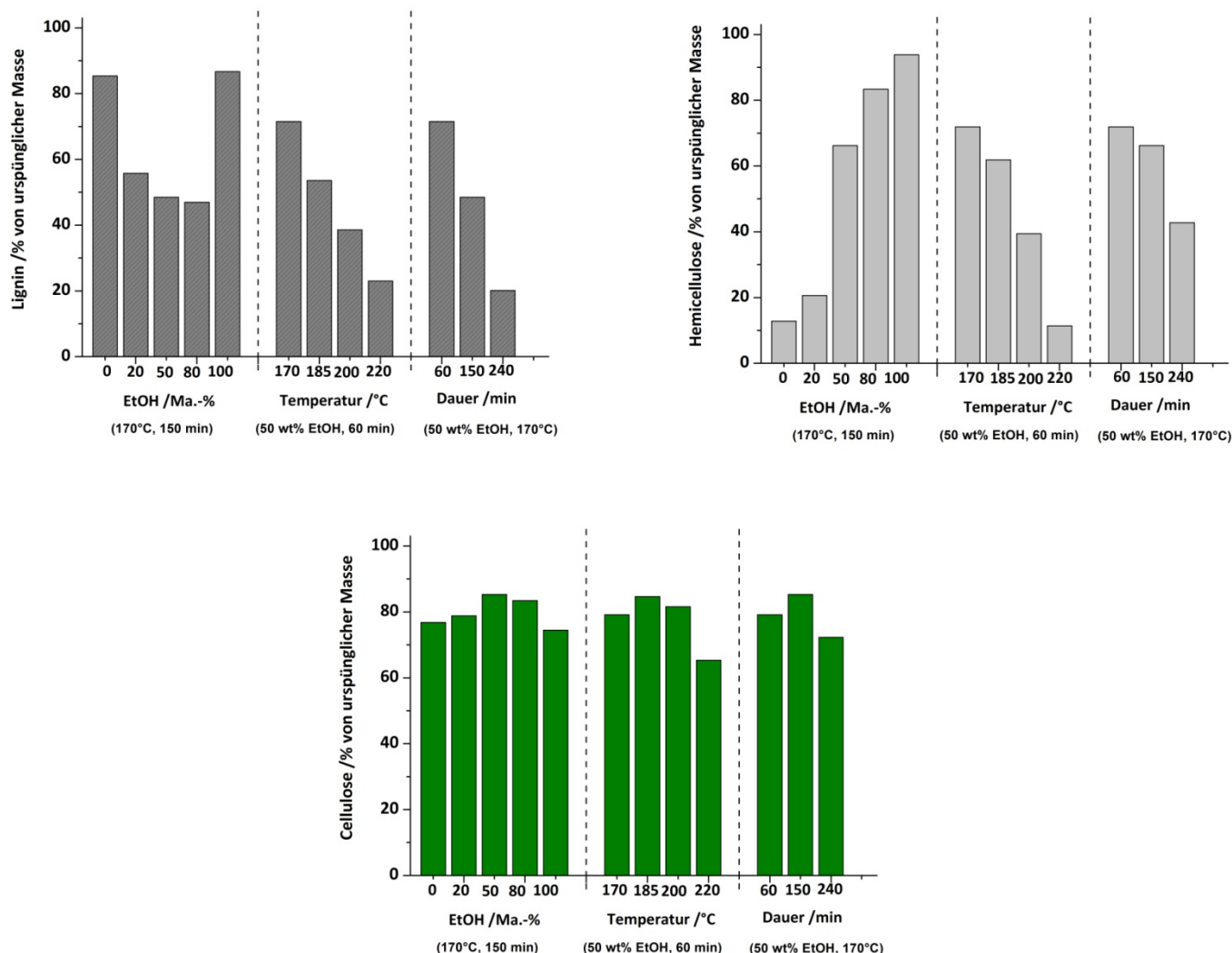


Abbildung 62 Anteil von Lignin (oben links), Hemicellulose (oben rechts) und Cellulose (unten) gefunden in den Organosolv-Pulpen basierend auf der ursprünglichen Masse im frischen Stroh.

Ethanol-Wasser-Verhältnis Zunächst wurde die Zusammensetzung der Ethanol-Wasser-Lösung variiert, die für die Fraktionierung der Biomasse benutzt wurde. Der Massen-Anteil von Ethanol wurde wie folgt geändert: 0 Ma.-%, 20 Ma.-%, 50 Ma.-%, 80 Ma.-%, 100 Ma.-%. Die Reaktionsdauer bei diesen Vorbehandlungsversuchen betrug 150 Minuten und die Reaktionstemperatur lag bei 170 °C. Die Delignifizierung, bei der lediglich reines Wasser verwendet wurde, ist sehr ähnlich zum sog. „Liquid Hot Water“ Verfahren. Für diesen Prozess ist es typisch, dass vor allem die Hemicellulose gelöst wird, wobei die Cellulose und Lignin-Fraktion zu großen Anteilen in der Pulpe verbleibt. Der Abbau der Hemicellulose wird dabei durch eine H⁺ Ionen katalysierte Hydrolyse-Reaktionen getrieben, die in-situ durch die Wasser-Autoprotolyse bei höheren Temperaturen^{[75], [90]} abläuft. Dabei können Zersetzungsprodukte wie organische Säuren (z.B. Essigsäure) gebildet werden.^[62] Dies war bei der „Wasser“-Fraktionierung (0 Ma.-% Ethanol) tatsächlich der Fall, was sich auch anhand der Zusammensetzung der Pulpe (Tabelle 17, Zeile 2) erkennen lässt. Hemicellulose wird in dieser Probe mit einem Anteil von nur 4,6 Ma.-% gefunden, somit konnte eine ~93 %-ige Auslösung der ursprünglichen Hemicellulose-Masse identifiziert werden. Die Lignin- sowie Cellulose-Fraktion stieg somit an, und nur geringe Anteile (15 Ma.-% Lignin, 23 Ma.-% Cellulose) sind in den Organosolv-Liquor übergegangen. Mit zunehmender Ethanol-Konzentration in der für die Trennung der Biomasse benutzten Lösung blieb immer mehr Hemicellulose in den Pulpen erhalten und beim Einsatz von reinem Ethanol wurde nur ~13 % der ursprünglichen Hemicellulose-Masse ausgelöst (siehe Abbildung 62, oben rechts). Dementsprechend nahm der Hemicellulose-Anteil in den Pulpen mit steigenden Ethanol-Konzentrationen stets zu. Aufgrund der immer geringeren Verluste an Hemicellulose konnte immer mehr Pulpen-Masse (siehe Ausbeute von Pulpe in Tabelle 17) gewonnen werden.

Das Ziel der Vorbehandlungsmethode, die Cellulose in den Pulpen anzureichern, wurde bei den Experimenten erreicht (41 Ma.-% für frisches Stroh, 45-59 Ma.-% für Organosolv-Pulpen), eine Ausnahme stellte die Delignifizierung mit reinem Ethanol dar (37 Ma.-%). In den Organosolv-Liquor-Lösungen konnten nach dem Beenden des Verfahrens Spuren von Glucose, dem Monomer-Baustein der Cellulose, gefunden werden, wobei der Verlust basierend auf der ursprünglichen Cellulose-Masse der frischen Stroh-Probe in einem Bereich von 15-25 Ma.-% lag (siehe Abbildung 62, unten).

Eine vergleichbare Delignifizierung wurde mit den Reaktionslösungen gewonnen, die 50 bzw. 80 Ma.-% Ethanol beinhalten, und der Lignin-Anteil betrug ca. 14 bzw. 12 Ma.-%. Dabei konnte mehr als die Hälfte an ursprünglichem Lignin in die Lösung übertragen werden (siehe Abbildung 62, oben links). Während der Fraktionierung der Stroh-Probe mit reinem Ethanol konnten nur ~13 % der ursprünglichen Masse an Lignin durch die Behandlung entfernt werden. Folglich stieg der Wert des Lignin-Anteils in der Pulpe auf 21,6 Ma.-%. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den in der Literatur publizierten Daten.^{[180], [181]} Die Autoren konnten nachweisen, dass die beste Löslichkeit des Lignins in einer 50-90%-igen Ethanol-Lösung erreicht werden kann, wobei das Maximum an gelöstem Lignin abhängig von der Art der Biomasse ist. Als konkretes Beispiel kann die Arbeit von Jimenez et.

al.^[182] erwähnt werden, bei der die maximale erreichte Delignifizierung von Weizenstroh mit einer 80/20 Ma.-%igen Ethanol/Wasser-Lösung bei 190 °C und zwei Stunden Reaktionsdauer erreicht wurde. Bei geringen Konzentrationen an Ethanol (0 Ma.-%, 20 Ma.-%) wurden auch relativ hohe Anteile an Lignin in den nach der Behandlung erhaltenen Organosolv-Pulpen detektiert.

Temperatur Die Variation der Temperatur wurde in einem Bereich von 170 bis 220 °C durchgeführt. Dabei wurde die 50 %-ige Ethanol-Lösung verwendet und der Organosolv-Prozess wurde nach 60 Minuten beendet. Wie in Tabelle 17 (Zeilen 7-10) zu sehen ist, hat die Reaktionstemperatur der Vorbehandlung einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der Pulpen. Die Lignin- sowie Hemicellulose-Anteile sanken mit steigender Temperatur. Dementgegen nahm der Cellulose-Anteil bei höheren Temperaturen deutlich zu. So konnte bei 220 °C eine Pulpe mit folgender Zusammensetzung erhalten werden: 10,4 Ma.-% Lignin, 5,7 Ma.-% Hemicellulose, 65,3 Ma.-% Cellulose. Die mit der Temperatur steigende Menge an ausgelöstem Lignin und Hemicellulose verursachte die immer kleiner werdende Pulpen-Ausbeute. Als Beispiel kann das Experiment bei 170 °C angeführt werden, bei dem 76 % der eingesetzten Masse an Biomasse wiedergewonnen wurde, wohingegen es bei 220 °C nur noch 43,5 % waren.

Vorbehandlungsdauer Um den Einfluss der Dauer der Vorbehandlungsmethode zu untersuchen, wurden Organosolv-Fraktionierungsversuche (50 %-ige Ethanol Lösung, 170 °C) nach 60, 150 und 240 Minuten beendet (Tabelle 17, Zeilen 7, 4 und 10). Es konnte beobachtet werden, dass die Dauer des Organosolv-Prozesses sehr ähnliche Tendenzen wie bei der Temperatur-Variation aufweist. Bei längerer Behandlung (150 und 240 Minuten) stieg der Cellulose-Anteil und die Lignin- und Hemicellulose-Anteile nahmen entsprechend ab. Auch die Pulpen-Ausbeute und die Masse an ausgelöstem Lignin und Hemicellulose basierend auf den ursprünglichen Gehalten in frischem Gerstenstroh wurden immer kleiner, je länger der Organosolv-Versuch andauerte.

Zusätzlich sollte erwähnt werden, dass die Organosolv-Pulpen, die bei verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden, sich neben der Zusammensetzung auch in anderen Eigenschaften wie z.B. Farbe oder Kohäsion deutlich unterscheiden (siehe Abbildung 63).



Abbildung 63 Frisches Stroh (oben links) und verschiedene Pulpen-Proben erhalten nach dem Organosolv-Verfahren durchgeführt bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Hydrogenolyse Reaktionen von Organosolv-Pulpen Die Reaktivität der Biomasse/Pulpe ist abhängig von mehreren verschiedenen Faktoren wie z.B. Hemicellulose-Löslichkeit, Lignin-Ausbau, Korngröße der Biomasse-Partikeln und Änderung der Cellulose-Eigenschaften (z.B. Polymerisierungsgrad, Kristallinität).^[183] Alle diese Parameter wurden während der Vorbehandlung beeinflusst bzw. verändert, wobei die Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle spielten. In den vorherigen Abschnitten wurden die Änderungen in der Zusammensetzung der Proben beschrieben, die nach dem Organosolv-Prozess erhalten wurden. Dabei konnte keine optimale Behandlung identifiziert werden, da diese sich erst feststellen ließ, wenn die Organosolv-Proben für die Hydrogenolyse mit dem heterogenen Ru-W/AK-Katalysator eingesetzt wurden. Die Reaktionen wurden bei den gleichen Standard-Reaktionsbedingungen (5 g Biomasse, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar Wasserstoffatmosphäre, 1000 rpm, 3 h) wie die Hydrogenolyse von Cellulose mit dem Ru-W/AK-Katalysator durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 64 dargestellt. Die Ausbeuten der untersuchten Produkte basieren auf dem Gehalt der in der Pulpe enthaltenen Cellulose und Hemicellulose.

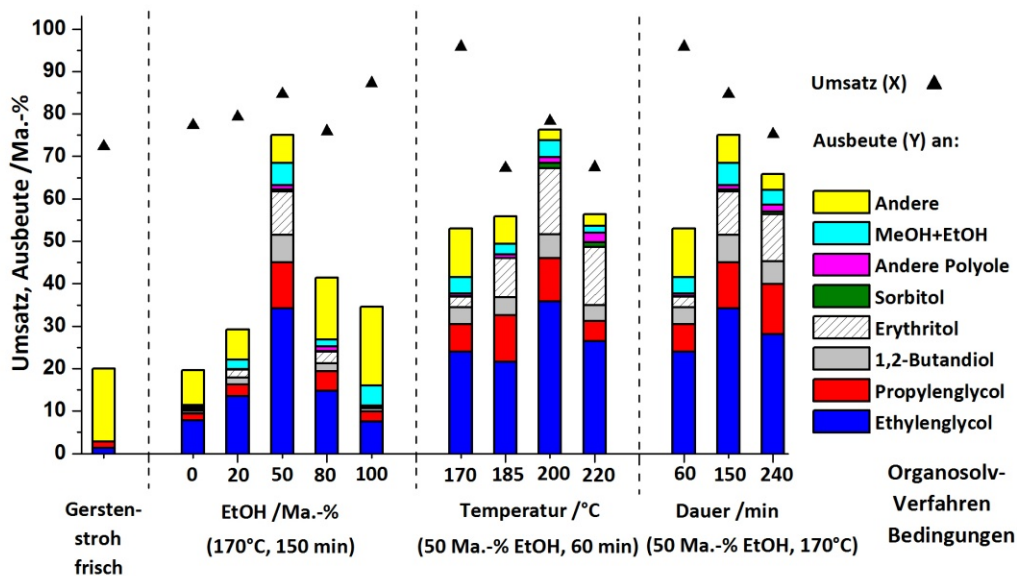


Abbildung 64 Hydrogenolyse von Gerstenstroh und Organosolv-Pulpen mittels Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Biomasse/Pulpe, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra. Die Pulpen wurden unter variierenden Reaktionsbedingungen des Organosolv-Verfahrens vorbehandelt.

Um die Veränderung der Hydrogenolyse mit den Organosolv-Pulpen besser vergleichen zu können, werden auch die Ergebnisse des Versuches mit dem nicht vorbehandelten Stroh als Referenz in Abbildung 64 gezeigt. Während der Reaktion konnte eine Gesamtausbeute von ca. 20 Ma.-% detektiert werden, davon aber nur eine sehr geringe Ausbeute an Polyolen von 3 Ma.-%. Den Rest bildeten unerwünschte Produkte wie Ketone (z.B. 1-Hydroxy-2-Propanon) und organische Säuren (z.B. Essigsäure). Ein sehr ähnliches Verhalten bezüglich der Ausbeute aller Produkte (20 Ma.-%) wurde bei der Hydrogenolyse mit Pulpe beobachtet, die mit reinem Wasser vorbehandelt wurde. Jedoch sind Unterschiede in der Produktverteilung erkennbar. Die Polyol-Ausbeute nahm zu und erreichte einen Wert von 11 Ma.-%, währenddessen die Ausbeute an Ketonen und Säuren auf 9 Ma.-% abnahm. Die gleiche Menge an Polyolen wurde auch bei der Hydrogenolyse mit in reiner Ethanol-Lösung präparierter Organosolv-Pulpe gebildet. Zusätzlich wurde eine Zunahme an einfachen Alkoholen (5 Ma.-% Ausbeute von Methanol und Ethanol) und an unerwünschten Ketonen (19 Ma.-%) beobachtet. Die Umsätze an Biomasse für diese zwei Versuche waren höher (77 und 87 %) als bei der Umsetzung von frischem Stroh (72 %). Aufgrund der geringen Mengen an Wunschprodukten können die verwendeten Reaktionsbedingungen des Organosolv-Verfahrens nicht als geeignet bezeichnet werden. Die Umsetzung von Pulpen, die mit 20, 50 und 80 %-iger Ethanol-Lösung delignifiziert wurden, zeigten bessere Ergebnisse. Es konnte eine Gesamtausbeute an Polyolen von 20 und 25 Ma.-% während der Reaktion mit der „20 %-igen und 80 %-igen Ethanol-Pulpe“ erreicht werden. Eine signifikante Zunahme an Polyolen auf sogar 63 Ma.-% (bei einer Biomasse-Umsetzung von 83 %) wurde während der mit dem Ru-W/AK katalysierten Hydrogenolyse der Pulpe erzielt, die bei dem

Organosolv-Verfahren mit einem 50/50 Ma.-% Ethanol-Wasser-Gemisch bei 170 °C und 150 Minuten durchgeführt wurde. Das Hauptprodukt war Ethylenglycol mit einer Ausbeute von 34 Ma.-%. Zudem wurden in der Produktlösung Propylenglycol (11 Ma.-%), 1,2-Butandiol (7 Ma.-%) oder 1,2-Hexandiol (10 Ma.-%) gefunden. Die Bildung der Ketone konnte von ca. 14 Ma.-%, die bei der Reaktion mit „80 %-iger EtOH-Pulpe“ produziert wurden, auf nur ~4 Ma.-% beim Einsatz von „50 %-iger EtOH-Pulpe“ vermindert werden.

Wie die Änderung der Ethanol-Konzentration bei der Stroh-Vorbehandlung spiegelte sich auch die Variation der Temperatur verwendet bei dem Organosolv-Aufschluss in den Produktverteilungen der Hydrogenolyse-Reaktionen wider (siehe Abbildung 64; 170 °C, 185 °C, 200 °C, 220 °C). Mit steigender Temperatur nahmen die Anteile an Polyolen von 38 Ma.-% für 170 °C auf 48 Ma.-% für 185 °C und auf 70 Ma.-% für 200 °C zu. Interessanterweise führte eine weitere Erhöhung der Organosolv-Temperatur auf 220 °C zu keinem Anstieg der Polyol-Ausbeute, hier konnten nur 53 Ma.-% des ursprünglichen Kohlenstoffs in die Wunschprodukte umgewandelt werden. Auch in diesen Versuchen wurde Ethylenglycol als Hauptprodukt gebildet (Ausbeuten von 22-35 Ma.-%). Zudem konnten Polyole wie Propylenglycol (5-11 Ma.-%), 1,2-Butandiol (4-6 Ma.-%), oder 1,2-Hexandiol (3-16 Ma.-%) in dem Produktgemisch gefunden werden. Ein Vorteil der steigenden Temperatur des Organosolv-Verfahrens war die immer weniger werdende Menge an gebildeten Nebenprodukten, vor allem Ketone. So konnte eine Abnahme von ~14 (bei 170 °C) auf nur 2 Ma.-% (bei 220 °C) beobachtet werden.

Die Hydrogenolyse der drei verschiedenen Pulpen-Proben, die durch einen 60, 150 und 240 Minuten langen Organosolv-Prozess vorbehandelt wurden, zeigte, dass die maximale Polyol-Ausbeute (63 Ma.-%) während der Reaktion mit dem 150 Minuten delignifizierten Stroh erhalten wurde. Dabei stellte Ethylenglycol mit einer Ausbeute von 35 Ma.-%. das Hauptprodukt dar. Zu einer vergleichbar hohen Menge der erwünschten Verbindungen (59 Ma.-%) führte auch die Umsetzung der Pulpe gewonnen bei der Organosolv-Fraktionierung, die 240 Minuten dauerte. Die leichte Abnahme konnte auf die geringere Bildung von Ethylenglycol (28 Ma.-%) zurückgeführt werden. Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Produktion der unerwünschten Moleküle wie Ketonen mit längerer Reaktionsdauer des Organosolv-Verfahrens unterdrückt wurde. Aus den Ergebnissen der Zusammensetzungsanalyse von Organosolv-Pulpen sowie den Resultaten der Hydrogenolyse-Reaktionen geht hervor, dass mit steigender Temperatur und Reaktionsdauer des Organosolv-Verfahrens der Grad der Delignifizierung von Gerstenstroh-Proben steigt und somit mehr Lignin aus der Biomasse entfernt wird, was die Polyol-Bildung begünstigt.

Es lässt sich feststellen, dass die optimalen Reaktionsbedingungen für das Organosolv-Verfahren im Hinblick auf die höchste Polyol-Ausbeute für die Hydrogenolyse mittels Ru-W/AK die folgenden sind: 1) 50/50 Ma.-% Ethanol/Wasser Lösung, 150 Minuten, 170 °C; sowie 2) 50/50 Ma.-% Ethanol/Wasser Lösung, 60 Minuten, 200 °C. Die dabei erzielten Gesamtausbeuten an Polyolen lagen

bei 63 Ma.-% (davon 34 Ma.-% Ethylenglycol) für den ersten Fall und bei 70 Ma.-% (davon 35 Ma.-% Ethylenglycol) für den zweiten Fall. Die Analyse der Zusammensetzung der zwei Organosolv-Pulpen, die besonders gute Ergebnisse erbrachten, zeigte, dass der Lignin-Anteil überraschenderweise bei 13-14 Ma.-% lag. Allerdings wurde vermutet, dass die Pulpen mit den geringsten Lignin-Gehalten (7 Ma.-% für 240 Minuten vorbehandeltes Stroh oder 10 Ma.-% für bei 220 °C vorbehandeltes Stroh) die höchsten Polyol-Ausbeuten erzielen würden, was nicht bestätigt werden konnte. Dies deutete darauf hin, dass auch andere Schlüsselparmeter einen signifikanten Einfluss auf die effektive Hydrogenolyse haben. Eine wichtige Rolle spielt auch die Hemicellulose. Im Kapitel 4.3 (Tabelle 9) wurde ein Experiment, bei dem Xylose (Monomer-Baustein der Hemicellulose) als Edukt eingesetzt wurde, beschrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Xylose-Moleküle sich während der Reaktion mit Ru-W/AK-Katalysator bei 220 °C und 65 bar Wasserstoff in Polyole, vor allem Ethylenglycol (34,5 Ma.-%), Glycerol (21,2 Ma.-%), Xylitol (21,5 Ma.-%) und Propylenglycol (10,9 Ma.-%) umwandeln ließen. Davon ausgehend sollte die Hemicellulose einen Beitrag zu der Gesamtausbeute an Polyolen leisten. Andererseits decken die Hemicellulose-Bausteine aufgrund der komplexen Struktur der Biomasse die Cellulose-Fasern ab und somit wird die Zugänglichkeit der Cellulose für die Katalysator-Partikeln schlechter. Eine XRD-Analyse des unbehandelten Strohs und zwei Proben der Organosolv-Pulpen konnten zeigen, dass die Kristallinität der Organosolv-Pulpen im Vergleich zu der unbehandelten Biomasse-Probe gestiegen ist (siehe Abbildung A8 im Anhang). Ähnliche Beobachtungen wurden von Chen et al. für die Organosolv-Vorbehandlung von Weizenstroh beobachtet.^[184] Die Steigerung der Kristallinität der Probe ist ein Hinweis darauf, dass die amorphen Fraktionen (Lignin, Hemicellulose) während der Vorbehandlung gelöst wurden und somit die Fasern der mikrokristallinen Cellulose befreit werden konnten. Basierend auf diesen Erkenntnissen wird vermutet, dass Organosolv-Pulpen mit einem hohen Anteil an Cellulose und auch einer gewissen Menge an Hemicellulose, wobei beiden Fraktionen eine für die Reaktion möglichst zugängliche Oberfläche besitzen sollten, geeignet für die Gewinnung von Polyolen mit Hilfe des heterogenen Ru-W/AK-Katalysators sein könnten.

Anhand der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Hydrogenolyse-Reaktionen der unterschiedlichen Saccharide, Cellulose sowie Biomasse-Proben konnte das Reaktionsnetzwerk der Biomasse- bzw. Pulpen-Umsetzung mit Hilfe eines heterogenen Ru-W/AK-Katalysators unter hydrothermalen Bedingungen (wässrige Lösung, 220 °C, 65 bar H₂) aufgestellt werden. Dieses Reaktionsnetzwerk, das lediglich die Hydrogenolyse von Cellulose und Hemicellulose beinhaltet, ist in Abbildung 65 mit den entsprechenden Hauptreaktionspfaden dargestellt.

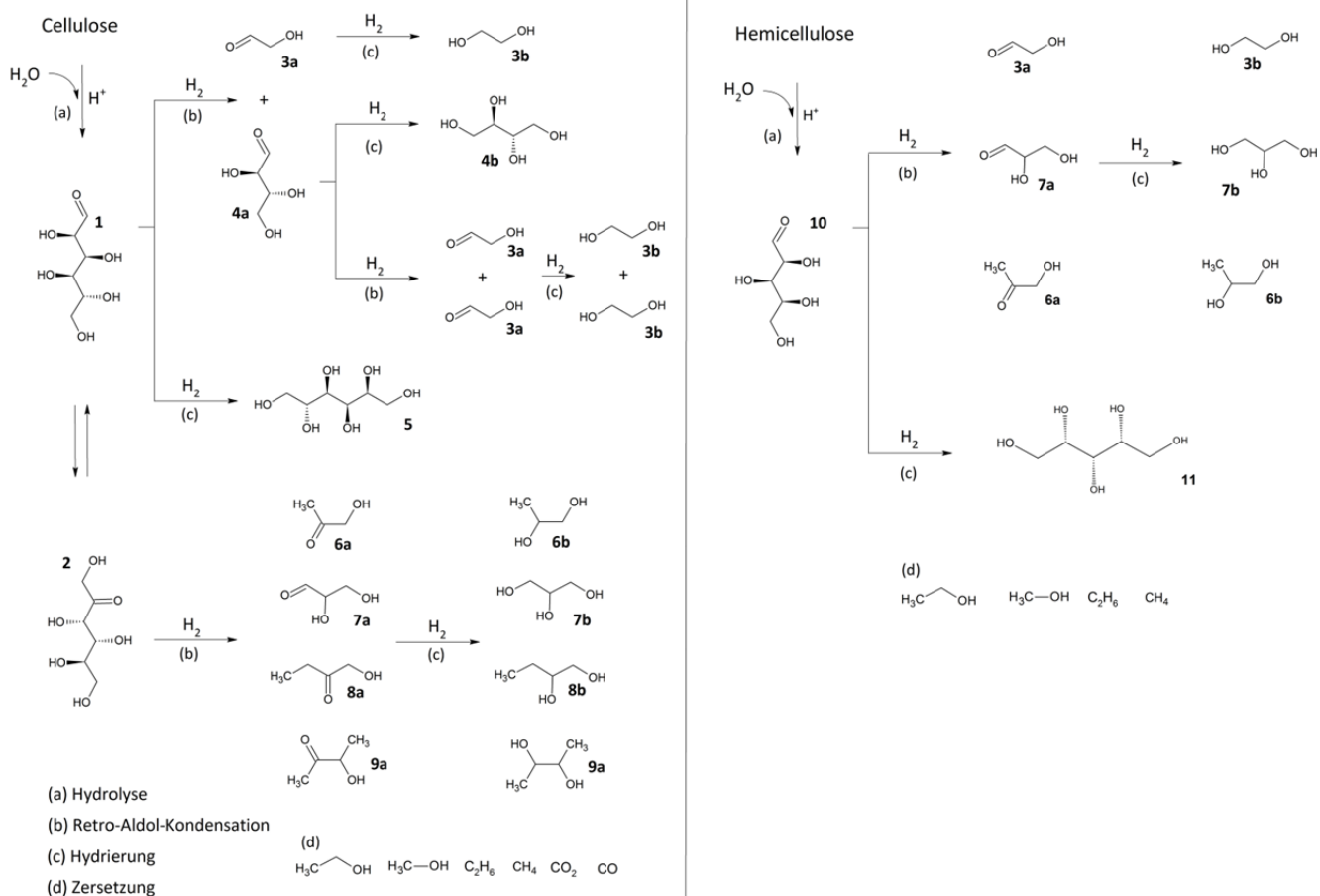


Abbildung 65 Vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrogenolyse von Cellulose und Hemicellulose mit Hilfe von heterogenem Ru-W/AK-Katalysator unter hydrothermalen Bedingungen (wässrige Lösung, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre) unter Entstehung von Glucose **1**, Fructose **2**, Glycolaldehyd **3a**, Ethylenglycol **3b**, Erythrose **4a**, Erythritol **4b**, Sorbitol **5**, 1-Hydroxy-2-Propanon **6a**, Propylenglycol **6b**, Glyceraldehyd **7a**, Glycerol **7b**, 1-Hydroxy-2-Butanon **8a**, 1,2-Butandiol **8b**, 3-Hydroxy-2-Butanone **9a**, 2,3-Butandiol **9b**, Xylose **10**, Xylitol **11**. Die Entstehung anderer Produkte wie Essigsäure, Lävulinsäure ist im Schema nicht abgebildet, da nur Spuren dieser Verbindungen gefunden wurden.

Um den Einfluss der Lignin- und Hemicellulose-Anteile in den Organosolv-Pulpen auf die Hydrogenolyse gleichzeitig betrachten zu können, wurde die Polyol-Ausbeute sowie die Ausbeute an allen unerwünschten Nebenprodukten in Abhängigkeit des Anteiles dieser zwei Bestandteile in Abbildung 66 dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass eine hohe Ausbeute an Polyolen (>55 Ma.-%) und eine geringe Ausbeute an unerwünschten Nebenprodukten erhalten wurde, wenn der Lignin-Anteil der Organosolv-Pulpen im Bereich von 7,5-15 Ma.-% und der Anteil der Hemicellulose zwischen 10 und 20 Ma.-% lag. Dabei befindet sich das Maximum der Polyol-Ausbeute bei einer Zusammensetzung mit 13 Ma.-% Lignin und 16 Ma.-% Hemicellulose. Dieser Punkt wurde allerdings nur anhand eines einzigen Experiments (50/50 Ma.-% Ethanol/Wasser Lösung, 60 Minuten, 200 °C) ermittelt. Aus diesem Grund wäre es wichtig, weitere Reaktionsbedingungen des Organosolv-Aufschlusses zu testen, um mehrere Organosolv-Pulpen zu gewinnen, die eine ähnliche

Zusammensetzung besitzen. Anschließend könnten diese Organosolv-Proben für die Hydrogenolyse mit dem heterogenen Ru-W/AK-Katalysator eingesetzt werden, um eine bessere Datenlage zu schaffen.

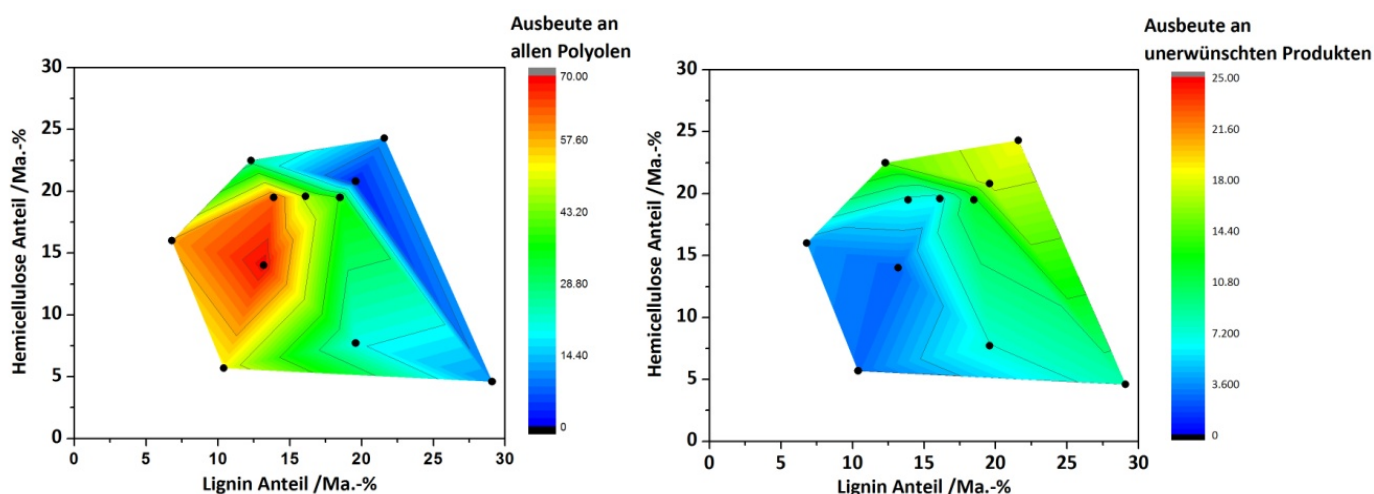


Abbildung 66 Ausbeute aller Polyole (links) und an unerwünschten Produkten (rechts) in Abhängigkeit des Anteils von Hemicellulose und Lignin in den Organosolv-Pulpen. Reaktionsbedingungen: 5 g Biomasse/Pulpe, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ausbeute an allen Polyolen= Ethylenglycol + Propylenglycol + 1,2-Butandiol + Erythritol + Sorbitol + 1,2-Hexandiol + Glycerol + Mannitol + Xylitol. Ausbeute an unerwünschten Produkten= Methanol + Ethanol + Cellobiose + Glucose + Mannose + Fructose + 3-Hydroxytetrahydrofuran + 1-Hydroxy-2-Propanon + 1-Hydroxy-2-Butanon + 3-Hydroxy-2-Butanon + 2,5-Hexanedion + Essigsäure + Lävulinsäure.

Es wird vermutet, dass ein wichtiger Einflussparameter bei der Hydrogenolyse-Reaktion auch die Quellfähigkeit der Pulpen darstellt. Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, ist die Hydrogenolyse der Naturrohstoffe und der durch die Organosolv-Fraktionierung erhaltenen Pulpen (d.h. frische oder vorbehandelte Biomasse) sehr komplex und hängt von vielen verschiedenen Parametern ab.

4.8. Lignocellulose-basiertes Bioraffinerie-Konzept

Seit einigen Jahren werden neue Prozesskonzepte entwickelt, die Energie, Treibstoffe und Chemikalien basierend auf Alternativen zu fossilen Rohstoffquellen liefern sollen. Lignocellulose stellt dabei einen vielsprechenden nachhaltigen Rohstoff dar, der bei der Umsetzung dieses Zieles in einer so genannten Lignocellulose-basierten Bioraffinerie die stoffliche Grundlage bilden könnte. Eine Bioraffinerie zeichnet sich durch ein komplexes, integriertes Gesamtsystem von Technologien und Prozessen aus, das Biomasse in ein großes Portfolio an Zwischen- und Endprodukten umwandelt.^[10] Dabei wird hoher Wert darauf gelegt, alle Bestandteile der Biomasse, d.h. Cellulose, Hemicellulose sowie Lignin rückstandslos zu verwerten.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche und Untersuchungen zur Katalysator-Entwicklung und Charakterisierung, bei der Umsetzung von Cellulose, Zellstoffen und Lignocellulose sowie die

Betrachtung einer Vorbehandlungsmethode (Organosolv-Verfahren) sollten dazu beitragen, die Grundlagen für ein gesamtes Konzept einer Lignocellulose-basierten Bioraffinerie zu entwickeln. Dieses Bioraffinerie-Konzept ist in Abbildung 67 schematisch dargestellt.

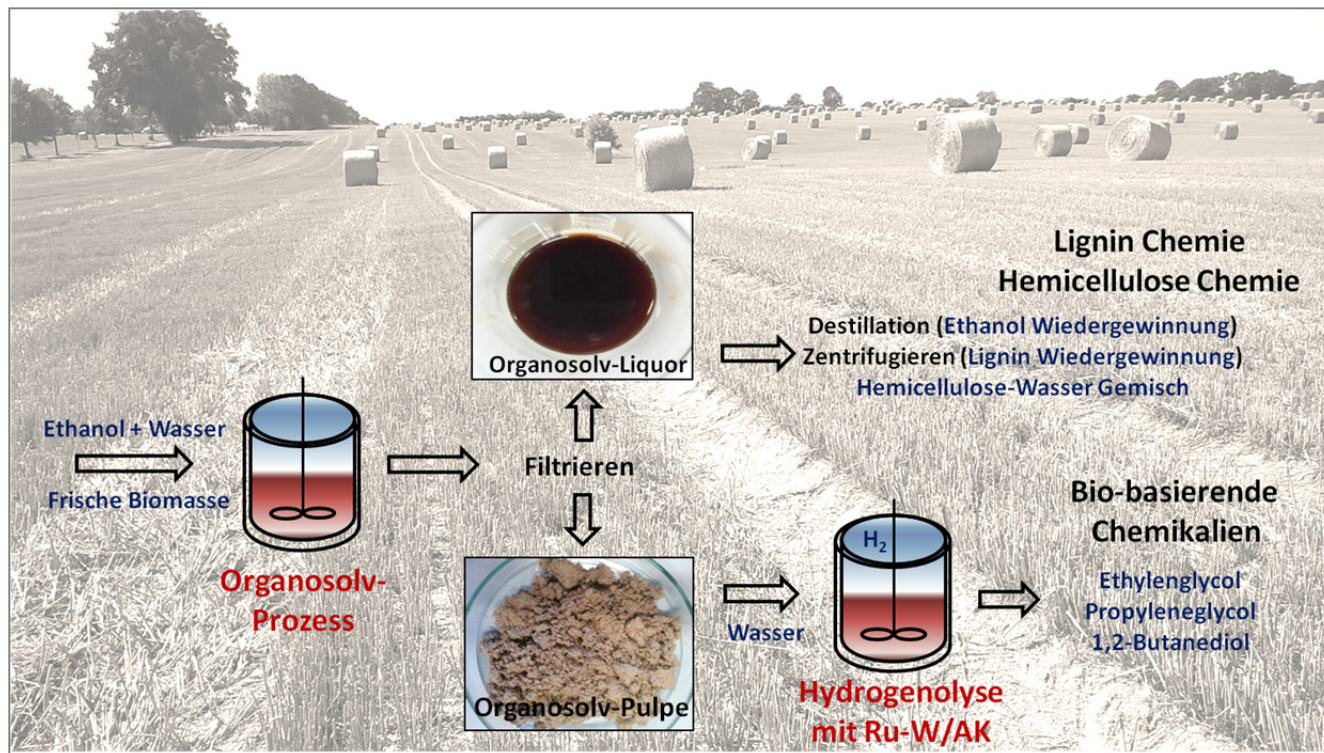


Abbildung 67 Vereinfachtes Schema einer säure-freien Lignocellulose-Bioraffinerie.

Das gesamte Konzept basiert auf den zwei wesentlichen Prozessschritten: I) Organosolv-Verfahren und II) Hydrogenolyse von Organosolv-Pulpe mit dem heterogenen Ru-W/AK-Katalysator. Während des Organosolv-Verfahrens wird die unbehandelte Biomasse (z.B. Stroh) in einem Ethanol/Wasser Gemisch bei erhöhten Temperaturen delignifiziert. Während dieses Prozesses werden Teile der Lignin- sowie der Hemicellulose-Fraktion in den Organosolv-Liquor ausgelöst und die Cellulose wird wiederum in dem Feststoff, sog. Organosolv-Pulpe angereichert. Durch einen Filtrationsschritt kann die Pulpe von dem Organosolv-Liquor abgetrennt werden und für den nächsten Prozess, der Hydrogenolyse in einem wässrigen Medium mit Ru-W/AK-Katalysator bei einer Temperatur von 220 °C unter Wasserstoff-Atmosphäre (65 bar gemessen bei Reaktionstemperatur) eingesetzt werden. Dabei werden bio-basierte Polyole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, oder 1,2-Butandiol als Hauptprodukte gebildet. Wie bereits in diesem Abschnitt erwähnt, ist es von großer Bedeutung, alle Stoffströme in der Bioraffinerie zu veredeln. Ein Vorteil des Organosolv-Aufschlusses ist, dass das Lignin sich aus dem Organosolv-Liquor als Feststoff gewinnen lässt. Dafür wird das verwendete Lösungsmittel Ethanol durch Destillation entfernt und kann für die nächste Fraktionierung wieder verwendet werden. Bei der Ethanol-Destillation wird das Lignin durch die Aufkonzentrierung in Form

von sehr kleinen Partikeln ausgeflockt und anschließend mit Hilfe einer Zentrifuge von der restlichen Flüssigkeit separiert. Nach der Trocknung des Feststoffs kann das gewonnene Lignin für die weitere Verarbeitung und Gewinnung Lignin-basierter Produkte (Lignin-Chemie) genutzt werden. Die übrig gebliebene wässrige Lösung beinhaltet Reste der zuvor ausgelösten Hemicellulose, vor allem in Form von Oligomeren oder Monomer-Bausteinen wie Xylose, welche für die weitere Verarbeitung z.B. via Fermentation geeignet ist. Auch andere Verwendungen dieser Fraktion sind möglich (Hemicellulose Chemie).

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente des Organosolv-Verfahrens mit Stroh wurde das Lignin durch die bereits beschriebene Methode wiedergewonnen und die Masse des Lignins wurde gravimetrisch bestimmt. Aufgrund dieser Ergebnisse konnte die sog. Wiedergewinnung von Organosolv-Liquor (Einheit: Ma.-% basierend auf der ursprünglichen Masse im frischen Stroh) berechnet werden. So konnte eine Grafik (Abbildung 68) über die Verteilung von Lignin nach dem Organosolv-Verfahren erstellt werden, aus der hervorgeht, wie viel Prozent des ursprünglichen Lignins des frischen Strohs sich in der Organosolv-Pulpe nach der Behandlung befindet und wie viel Prozent als Feststoff wiedergewonnen wurde. Die fehlende Masse an Lignin wurde als Massenverlust (Degradation) bezeichnet und als Differenz zu 100 % berechnet.

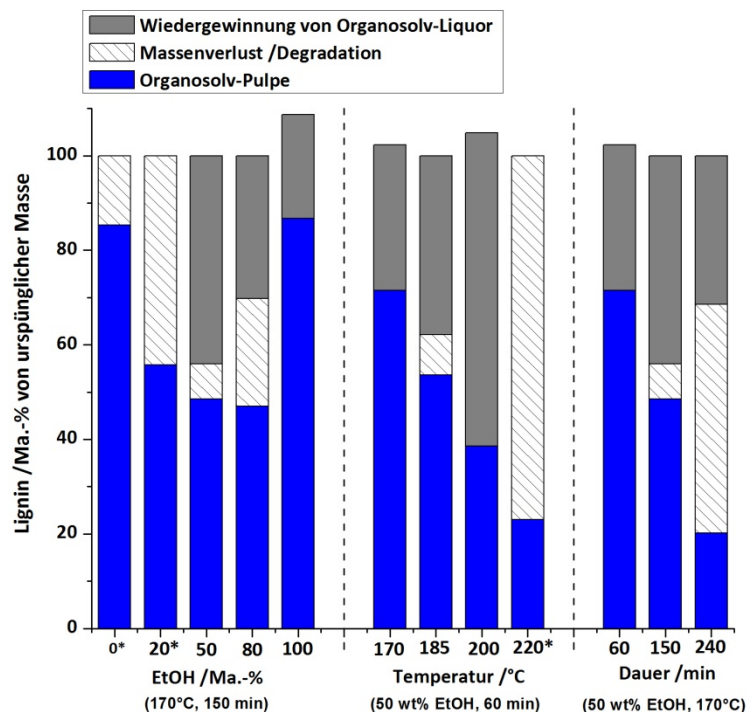


Abbildung 68 Die Verteilung von Lignin nach dem Organosolv-Verfahren basierend auf der ursprünglichen Masse von Lignin in dem frischen Stroh. *-Die Wiedergewinnung von Lignin nach dem Organosolv-Verfahren war aufgrund der großen Hemicellulose-Menge, die während der Ethanol-Destillation zersetzt und als Feststoff ausgeflockt wurde, nicht möglich.

Aus Abbildung 68 geht hervor, dass bei den Reaktionsbedingungen 50/50 Ma.-% Ethanol-Wasser Lösung, 170 °C, 150 min sowie 50/50 Ma.-% Ethanol-Wasser Lösung, 200 °C, 60 min die größte Menge an Lignin wiedergewonnen werden konnte. Die maximale Wiedergewinnung von Lignin spielt aufgrund der Weiterverarbeitung dieses Stoffstromes zu interessanten Chemikalien im Rahmen eines Bioraffinerie-Konzeptes eine entscheidende Rolle. Bei der Hydrogenolyse dieser Organosolv-Pulpen, die nach zwei Organosolv-Behandlungen erhalten wurden, konnten gleichzeitig die besten Ergebnisse bezüglich der Gesamt-Ausbeute an Polyolen erreicht werden, somit werden diese Prozessbedingungen des Organosolv-Verfahrens als optimal angesehen.

Um auch für Hemicellulose eine Aussage über die Verteilung der ursprünglichen Mengen nach dem Organosolv-Prozess treffen zu können, musste die unbekannte Menge an im Organosolv-Liquor gelöster Hemicellulose ermittelt werden. Hierfür wurde eine „Nach“-Hydrolyse von dem Liquor mit H₂SO₄ durchgeführt und die in der Lösung vorhandenen Oligomere in die eigenen Monomerbausteine (Xylan, Arabinan) umgesetzt. Diese konnten mittels HPLC nachgewiesen und quantifiziert werden. In Abbildung 69 ist der Anteil der gelösten Hemicellulose in Ma.-% basierend auf der ursprünglichen Masse im frischen Stroh dargestellt. Außerdem ist in der selben Grafik der Anteil von Hemicellulose veranschaulicht, der in der Pulpe gefunden wurde. Die nicht wiedergefundene Hemicellulose berechnet sich aus der Differenz zu 100 % und wird als Massenverlust (Degradation) bezeichnet.



Abbildung 69 Die Verteilung von Hemicellulose nach dem Organosolv-Verfahren basierend auf der ursprünglichen Masse von Hemicellulose in dem frischen Stroh.

Ähnlich wie beim Lignin ist es auch bei der Hemicellulose sehr wichtig, die gesamte Stoffmenge sinnvoll zu verwerten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Fraktion von Hemicellulose, die in der Pulpe bleibt, auch in die erwünschten Produkte mittels Ru-W/AK-Katalysator umgesetzt werden kann. Nach der Fraktionierung kann die wässrige Lösung mit den gelösten Hemicellulose-Bausteinen, die nach der Entfernung des Lösemittels (Ethanol) und der Lignin-Partikeln aus dem Organosolv-Liquor übrig bleiben, weiterverarbeitet werden. Daher sind die Organosolv-Fraktionierungen, bei denen nur geringe Hemicellulose-Anteile in unbekannte Degradationsprodukte zersetzt wurden, als geeignet anzusehen. Als Beispiel seien hier die Reaktionsbedingungen 50/50 Ma.-% Ethanol-Wasser Lösung, 170 °C, 150 min genannt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Lignocellulose ist der meist verbreitete nachwachsende Rohstoff, der nicht in direkter Konkurrenz zu Nahrungsmitteln steht. Außerdem besitzt Lignocellulose eine hohe Funktionalisierungsdichte, die es ermöglicht, viele wertvolle Chemikalien und Treibstoffe aus diesem Material herzustellen. Zukünftig soll dieses Potenzial genutzt werden, um Lignocellulose nicht nur als Baustoff oder Energieträger sondern auch für die Chemikalienproduktion einzusetzen.^[14] Um dies effektiv und nachhaltig zu realisieren, müssen neue Prozesse und adäquate Katalysatoren entwickelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die heterogen katalysierte Umsetzung von Cellulose sowie anderer lignocellulosehaltigen Materialien mit der Zielsetzung wertvolle Chemikalien - primär Polyole wie Ethylenglycol, Propylenglycol und Sorbitol - zu gewinnen, untersucht. Die Herausforderung hierbei liegt in der hohen chemischen Stabilität der Cellulose (Hauptbestandteil von Lignocellulose) die über geeignete Prozesse chemischer oder biologischer Art aufgeschlossen werden muss.

Um dieses Ziel zu erreichen wurden zunächst heterogene Katalysatoren über die „Incipient-Wetness“-Methode hergestellt und unter hydrothermalen Bedingungen für die Hydrogenolyse von mikrokristalliner Cellulose eingesetzt. Die Verwendung von mikrokristalliner Cellulose spielte bei der Entwicklung, Untersuchung und weiteren Optimierung des geeigneten Katalysatorsystems eine wichtige Rolle, da diese Modellsubstanz im Gegensatz zur realen Lignocellulose eine definierte Struktur aufweist. Bei den Katalysatoren handelte es sich um Aktivkohle-geträgerte Wolfram-Katalysatoren mit kleinen Anteilen von Nickel (10 Ma.-% Ni-40 Ma.-% W/AK) oder Ruthenium (2 Ma.-% Ru-40 Ma.-% W/AK). Bei den Reaktionsbedingungen mit einer Temperatur von 215 °C und unter einer Wasserstoffatmosphäre von 65 bar (gemessen bei Reaktionstemperatur) konnte innerhalb von drei Stunden die Cellulose überwiegend zu Polyolen mit einer hohen Gesamtausbeute von 69,4 Ma.-% für den Ni-W/AK- und 66,7 Ma.-% für den Ru-W/AK-Katalysator umgesetzt werden. Als Hauptprodukt wurde dabei Ethylenglycol mit 43,7 Ma.-% (Ni-W/AK) bzw. 37,9 Ma.-% (Ru-W/AK) gebildet. Außerdem wurden weitere Polyole wie z.B. Sorbitol, Erythritol, 1,2-Butandiol und Propylenglycol in der wässrigen Phase gefunden. Die Cellulose-Umsätze lagen für beide Katalysatorsysteme bei etwa 90 %.

Des Weiteren wurden unterschiedliche monometallische Katalysatoren wie Ni/AK, Ru/AK, W/AK, sowie Katalysatorsysteme mit beiden Metallen (physikalische Mischungen Ni/AK+W/AK oder Ru/AK+W/AK; co-imprägnierte Katalysatoren Ni-W/AK-coIW oder Ru-W/AK-coIW) für die Cellulose-Hydrogenolyse eingesetzt und getestet. Anhand der erhaltenen Ergebnisse dieser Versuche konnte die katalytische Wirkung der einzelnen aktiven Spezies bestimmt werden. Für eine erfolgreiche Depolymerisierung des Cellulose-Makromoleküls muss dieses zuerst durch eine hydrolytische Spaltung der 1,4-β-glycosidischen Bindung in Glucose, dem Monomerbaustein von Cellulose zerlegt werden. Dies wird vor allem durch die in-situ gebildeten sauren Zentren (H^+ -Ionen) katalysiert, die bei den

gewählten Reaktionsbedingungen durch die Autoprotolyse des Lösungsmittels Wasser entstehen. Um kurzkettigere Produkte zu gewinnen, müssen in einem nächsten Schritt die Kohlenstoff-Kohlenstoff- sowie die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen aufgespalten werden. Die durchgeführten Versuchsreihen haben gezeigt, dass Wolfram-haltige Spezies eine hervorragende Aktivität diesbezüglich besitzen und zu vielen kurzkettigen Zwischenprodukten (Aldehyde, Ketone) in der Flüssigphase führen. Die Präsenz von Nickel bzw. Ruthenium sorgte wiederum für die Hydrierung der Zwischenprodukte unter Bildung der gewünschten Polyole. Die Bedeutung der Katalysator-Präsenz in dem Reaktionssystem für die Bildung von flüssigen Polyolen bestätigten zwei Experimente, bei denen im einen Fall nur Aktivkohle und im anderen Fall kein Katalysator verwendet wurde. Beim Einsatz ohne Katalysator konnten kaum Polyole, sondern vor allem Produkte wie Furane (z.B. 5-Hydroxymethylfurfural) und organische Säuren (z.B. Lävulinsäure) in der Flüssigphase detektiert werden. Der Cellulose-Kohlenstoff wurde jedoch zum Großteil in festem, braunkohleartigem Feststoff (Biokohle) wiedergefunden.

Das Produktspektrum bestand auch bei den heterogen katalysierten Reaktionen neben den gewünschten Polyolen aus weiteren Produkten wie Zuckern, Aldehyden, Ketonen oder einfachen Alkoholen. Um das komplexe Reaktionsnetzwerk besser zu verstehen, wurden verschiedene Modellschubstanzen (Cellobiose, Glucose, Fructose, Xylose und Sorbitol) mit Hilfe der Ru-W/AK-Katalysatoren umgesetzt und die erhaltenen Produktspektren analysiert. Basierend auf den Ergebnissen dieser Experimente in Kombination mit den bereits vorhandenen Erkenntnissen konnte ein Reaktionsschema der Cellulose-Hydrogenolyse aufgestellt werden. Die auftretenden Hauptreaktionen ließen sich in folgende Kategorien unterteilen: (I) Depolymerisation und Hydrolyse von Cellulose zu Oligomeren und Glucose gefolgt von (II) Retro-Aldol-Kondensationsreaktionen von Glucose und anderen Zuckern unter Bildung von verschiedenen Zwischenprodukten (Ketone und Aldehyde) und anschließender (III) Hydrierungs-Reaktionen dieser Intermediate bei denen schließlich die Wunschprodukte (Polyole) und einfache Alkohole entstehen sowie deren (IV) Zersetzungs-/Degradations-Reaktionen.

Mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden (z.B. XRD, TEM, TPR) konnte gezeigt werden, dass die für diese Arbeit präparierten und eingesetzten Katalysatoren überwiegend Wolframspezies in metallischer Form (W^0) aufwiesen. Für die Nickel-haltigen Katalysatoren war eine in-situ Reduktion bei 480 °C unter Wasserstoffatmosphäre notwendig, um die Nickeloxid-Schicht zu reduzieren und auch hier metallische Nickel-Partikeln zu erhalten. Dies erübrigte sich für die Ruthenium-haltigen Katalysatoren, da Ruthenium-Spezies bei deutlich niedrigeren Temperaturen reduziert werden können, was bei den Versuchen bereits während der Aufheizphase auf Reaktionstemperatur stattfand. Als Trägermaterial für die Katalysatoren wurde Aktivkohle verwendet, die unter hydrothermalen Bedingungen stabil war und dank ihrer enormen Oberfläche (bis zu 1200 m²/g) eine hohe Dispersität für die aktiven Zentren des Katalysators gewährleistete.

Es wurden Experimente unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Wasserstoffdruck) sowie unter Variation weiterer Parameter wie dem Anteil an Aktivkomponenten, der Menge an Katalysator oder der Vorbehandlungsmethode des Cellulose-Substrats in einer Kugelmühle durchgeführt, um die Polyol-Ausbeute zu steigern. So konnte beispielsweise die Erhöhung der Temperatur von 215 auf 220 °C bei der Verwendung des Ruthenium-haltigen Katalysators die Ausbeute an Ethylenglycol von 37,9 auf 43,5 Ma.-% erhöhen. Dabei wurde die Gesamtausbeute aller detektierter Polyole von 66,7 auf 70,2 Ma.-% und der Cellulose-Umsatz von 90 auf 97 % gesteigert. Eine weitere Optimierung bezüglich der Polyol-Ausbeute sowie des Cellulose-Umsatzes wurde dadurch erzielt, dass die Cellulose zusammen mit dem Katalysator Ru-W/AK für vier Minuten in einer Kugelmühle gemahlen wurde („mix-milling“). Nach dieser Vorbehandlung wurde die eingesetzte Cellulose-Menge innerhalb von drei Stunden vollständig zersetzt und als Hauptprodukte wurden Polyole mit einer Gesamtausbeute von 84,0 Ma.-% erhalten. Ethylenglycol betrug dabei etwa 37 Ma.-%, Sorbitol 17 Ma.-%, Propylenglycol 14 Ma.-% und 1,2-Butandiol 11 Ma.-%. Dieses Ergebnis stellt die maximale Gesamtausbeute an Polyolen dar, die in Rahmen dieser Arbeit erreicht wurde und ist darauf zurückzuführen, dass bei dem „mix-milling“ Prozess ein guter physikalischer Kontakt zwischen den festen Katalysator- und Substrat-Partikeln erzeugt wurde.

Die Stabilität der Katalysatoren wurde in den Recycling-Versuchen untersucht und es konnte gezeigt werden, dass der Nickel-haltige Katalysator nach der dritten Verwendung kaum mehr in der Lage war, die Hydrogenolyse von Cellulose zu Polyolen zu katalysieren. Die Charakterisierung des Katalysators vor und nach den Versuchen bestätigte eine Oxidation der Katalysatoroberfläche und die Untersuchung der Reaktionslösungen wies eine Auslaugung von Aktivkomponenten (Ni und W) nach. Im Gegensatz dazu zeigte sich der Ru-W/AK-Katalysator in sechs nacheinander durchgeführten Versuchen stabil und die Cellulose-Umsätze sowie die Produktspektren änderten sich kaum. Nach dem siebenten Recycling-Experiment wurden allerdings Veränderungen beobachtet. Die Bildung von Ethylenglycol ging zurück und eine Ausbeute von nur noch 4,9 Ma.-% konnte detektiert werden. Die Ausbeute bei den vorherigen Zyklen befand sich in einem Bereich von 33-39 Ma.-%. Gleichzeitig stieg die Sorbitol-Ausbeute von ca. 15,6 (im ersten Zyklus) auf 28 Ma.-%. Mit Hilfe der ICP-OES Messungen wurde nachgewiesen, dass die Ruthenium-Spezies unter den Reaktionsbedingungen stabil waren und keine Ru-Spuren in der Reaktionslösung vorkamen. Dies galt allerdings nicht für die Wolfram-Spezies, da auch hier, ähnlich wie bei dem Ni-W/AK-Katalysator, eine Auslaugung dieser aktiven Komponente nachgewiesen wurde. Dieser Wechsel trat im Produktspektrum auf, wenn die Menge an gelöstem Wolfram einen Wert von 5 ppm überstieg. Die Reaktionslösung war direkt nach den Reaktionen blau gefärbt, wobei sie nach der Filtration durch ein Filterpapier wieder farblos wurde. Typische Verbindungen von Wolfram, die blaue Farbe aufweisen, sind die Wolframbronzen $\text{H}_{0,1}\text{WO}_3$ und $\text{H}_{0,33}\text{WO}_3$, die im Kontakt mit Luft schnell oxidieren. Dies deutete darauf hin, dass diese Verbindungen die realen aktiven Spezies sind und in-situ aus Wolframverbindungen während der Reaktion entstehen.

In welcher Form die Wolfram-Spezies während der Reaktion vorliegen ist jedoch nicht genau bekannt und weitere Untersuchungen sind notwendig. Eine vielversprechende Möglichkeit könnte eine in-situ Beobachtung mittels ATR-Infrarotspektroskopie während der Reaktion sein.

Nach dem die Hydrogenolyse von Cellulose unter dem Einsatz verschiedener Katalysatoren untersucht und optimiert wurde, wurde der Ru-W/AK-Katalysator ausgewählt und für die Umsetzung von anderen lignocellulosehaltigen Materialien verwendet. Es wurden unterschiedliche Zellstoffe wie ungebleichter und gebleichter Kiefernzellstoff, Birkenzellstoff und Eukalyptuszellstoff sowie Biomasse wie Gerstenstroh, Bambusblätter und Hanfspäne eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass der Ru-W/AK-Katalysator auch die industriell aufbereiteten Zellstoff-Materialien in wertvolle Polyole umsetzen konnte, wobei die Laubholz-Sulfitzellstoffe (Birken- und Eukalyptuszellstoff) eine hohe Polyol-Ausbeute von bis zu 60 Ma.-% erbrachten. Im Gegensatz dazu konnten kaum Polyole (<6 Ma.-%) durch die Hydrogenolyse-Reaktionen der Biomasse gebildet werden. Eine Ausnahme stellte die Umsetzung von Hanfspänen dar, bei denen eine Polyol-Ausbeute von etwa 24 Ma.-% erhalten werden konnte. Die Ergebnisse der Versuche bestätigten, dass die komplexe Zusammensetzung der Biomasse, die größtenteils aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufgebaut ist, einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion und die Bildung der Wunschprodukte hatte.

Aufgrund der niedrigen Ausbeuten an Polyolen wurde entschieden, die lignocellulosehaltigen Rohstoffe vor der Reaktion mit dem Organosolv-Verfahren vorzubehandeln. Das Ziel der Vorbehandlungsmethode war dabei, die Biomasse zu fraktionieren, d.h. in ihre Bestandteile (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) zu zerlegen und aufzutrennen, um somit die einzelnen Stoffströme in den weiteren Prozessen einfacher verarbeiten zu können. Bei dem Organosolv-Verfahren wurde die Biomasse in einer Mischung bestehend aus Wasser und Ethanol bei erhöhten Temperaturen separiert, wobei die Cellulose-Fraktion in der daraus resultierenden Organosolv-Pulpe angereichert wurde. Die Pulpe wurde in dem nächsten Schritt mit dem Ru-W/AK-Katalysator hydrogenolysiert. Da die Reaktionsbedingungen der Vorbehandlungsmethode einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung und die Qualität der Pulpe haben, was wiederum auch die Ergebnisse der Hydrogenolyse-Reaktion verändert, wurden unterschiedliche Parameter (z. B. Ethanol/Wasser-Verhältniss, Temperatur, Vorbehandlungsdauer) variiert und die optimalen Bedingungen für die Gewinnung von Polyolen erarbeitet. Die optimalen Reaktionsbedingungen für das Organosolv-Verfahren im Hinblick auf die höchste, während der Hydrogenolyse mit Ru-W/AK erhaltene Polyol-Ausbeute waren: 1) 50/50 Ma.-% Ethanol/Wasser Lösung, 150 Minuten, 170 °C; sowie 2) 50/50 Ma.-% Ethanol/Wasser Lösung, 60 Minuten, 200 °C. Die dabei erzielten Gesamtausbeuten an Polyolen lagen bei 63 Ma.-% (davon 34 Ma.-% Ethylenglycol) für den ersten Fall und bei 70 Ma.-% (davon 35 Ma.-% Ethylenglycol) für den zweiten Fall. Als entscheidender Parameter hierbei zeigte sich die Erniedrigung des Lignin-Anteils der eingesetzten Biomasse. Zusätzlich wurde die wichtige Rolle der partiellen Entfernung der Hemicellulose-Fraktion und die damit einhergehende Erhöhung der

Zugänglichkeit der Cellulose für die Hydrogenolyse-Reaktion erkannt. Außerdem wird vermutet, dass auch andere Parameter wie die Quellsfähigkeit der Pulpe die Hydrogenolyse beeinflussen können.

Das grundlegende Ziel dieser Arbeit war es, ein Bioraffinerie-Konzept für die Herstellung von wertvollen Chemikalien aus nachwachsenden Rest- und Rohstoffen auszuarbeiten. Die Hauptaufmerksamkeit dabei lag bei der Gewinnung von Polyolen aus mikrokristalliner Cellulose und den Cellulose-Fractionen naturnaher Biomasse (Organosolv-Pulpe). Zukünftige Bioraffinerien sollten möglichst auf einem Konzept basieren, in welchem die Biomasse-Verwertung und -Verarbeitung abfallfrei realisiert werden kann. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit weitere Fragestellungen wie z. B. die Möglichkeit zur Lignin- und Hemicellulose-Verwertung ebenfalls betrachtet. Nach dem Organosolv-Verfahren befand sich die entfernte Lignin-Fraktion sowie ein Teil der Hemicellulose-Fraktion in der Flüssigphase, dem so genannten Organosolv-Liquor. Um das sich in dem Liquor befindliche Lösemittel Ethanol wiederzugewinnen, wurde eine Destillation durchgeführt. Das Lignin flockte während der Destillation aus und konnte anschließend via Zentrifugieren als Feststoff gewonnen werden. Nach einem Trocknungsschritt könnte dieser Feststoff für die weitere Verarbeitung und Gewinnung von Lignin-basierten Produkten (Phenole, Aromaten) benutzt werden. Die übrig gebliebene wässrige Lösung beinhaltet Reste der gelösten Hemicellulose, vor allem in Form von Oligomeren oder Monomer-Bausteinen wie Xylose, für die sich für die weitere Verarbeitung ein Fermentationsprozess anbieten würde.

Insgesamt erscheint das vorgeschlagene Konzept der Lignocellulose-basierten Bioraffinerie vielversprechend und stellt damit eine interessante Möglichkeit zur zukünftigen Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen dar. Aufgrund der hohen Komplexität der Lignocellulose-Vorbehandlung und -Umsetzung stellen weitere Untersuchungen ein großes Potenzial für die Optimierung dieses Konzeptes dar. Zum einen könnte die Weiterverarbeitung des nach dem Organosolv-Prozess gewonnenen Lignins und auch der wässrigen Hemicellulose-Phase näher untersucht werden. Unterschiedliche Charakterisierungsmethoden (wie z.B. XRD, ICP-OES) könnten bei der Untersuchung der erhaltenen Cellulose-reichen Organosolv-Pulpe helfen, die während der Vorbehandlung aufgetretenen Veränderungen nachzuvollziehen. Somit wäre auch ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zu den Ergebnissen möglich, die nach der Pulpen-Umsetzung mit heterogenen Katalysatoren erhalten wurden.

Wie vorher bereits erwähnt wurde, zeigten die Nickel-Katalysatoren ein starkes Desaktivierungsverhalten und eignen sich somit kaum für eine weitere Optimierung des Verfahrens. Die Ruthenium-haltigen Katalysatoren zeigten hierfür großes Potenzial, allerdings sollte für diese Katalysatoren das Problem der Wolfram-Auslaugung untersucht und eine damit zusammenhängende detaillierte Aufklärung und Identifizierung der „realen“ aktiven Spezies für das komplexe Reaktionssystem

durchgeführt werden. Zum anderen sollte neben der möglichen Ausbeute-Steigerung von Polyolen während der Hydrogenolyse der Organosolv-Pulpe auch eine erhöhte Aufmerksamkeit auf die Erniedrigung des Verhältnisses von Cellulose bzw. Pulpe zu Lösemittelmenge (Wasser) gelegt werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden mit einem Cellulose- bzw. Biomasse-Anteil von 4,7 % durchgeführt. Solche Verdünnungen sind auch typisch für biotechnologische Prozesse und stellen einen wirtschaftlichen Nachteil dar, da bei der Herstellung große Reaktorvolumen notwendig sind und das Lösemittel energieintensiv abgetrennt werden muss. Eine Verringerung der Wassermenge vermindert diese Probleme und spiegelt sich zudem positiv in den Raum-Zeit-Ausbeuten wider. Auch die Realisierbarkeit der Produkt-Aufbereitung („Down-Stream“) der erhaltenen Produktlösung sollte weiter untersucht werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] G. J. J. a. J. J. E. J.T. Houghton, *Cambridge University Press, Cambridge, Great Britain, New York, NY, USA and Melbourne, Australia* **1990**.
- [2] C. Le Quere, G. P. Peters, R. J. Andres, R. Andrew, T. Boden, P. Ciais, P. Friedlingstein, R. Houghton, G. Marland, R. Moriarty, *Earth Syst. Sci. Data* **2014**, 6, 235-263.
- [3] F. Cherubini, *Energy Convers. Manage.* **2010**, 51, 1412-1421.
- [4] J. D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, O. Machhammer, J. Schwartz, M. Volland, R. Diercks, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 521-528.
- [5] P. Claus, G. H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 991-1012.
- [6] AG Energiebilanzen e.V, **Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2015**.
- [7] L. R. Lynd, C. E. Wyman, T. U. Gerngross, *Biotechnol. Progr.* **1999**, 15, 777-793.
- [8] B. A. Tokay, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [9] M. Stöcker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9200-9211.
- [10] B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [11] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, 311, 484-489.
- [12] S. Octave, D. Thomas, *Biochimie* **2009**, 91, 659-664.
- [13] K. Wagemann, Roadmap Bioraffinerien, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., **2014**.
- [14] R. Palkovits, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 411-419.
- [15] <http://www.fnr.de/nachwachsende-rohstoffe/ueberblick/> (aufgerufen am 18.03.2016).
- [16] A. Gupta, J. P. Verma, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 41, 550-567.
- [17] C. E. Wyman, *Annu. Rev. Energy Env.* **1999**, 24, 189-226.
- [18] L. Viikari, J. Vehmaanperä, A. Koivula, *Biomass Bioenergy* **2012**, 46, 13-24.
- [19] J. Baeyens, Q. Kang, L. Appels, R. Dewil, Y. Lv, T. Tan, *Progress in Energy and Combustion Science* **2015**, 47, 60-88.
- [20] W. Betts, R. Dart, A. Ball, S. Pedlar, in *Biodegradation*, Springer, **1991**, pp. 139-155.
- [21] J.-P. Lange, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2007**, 1, 39-48.
- [22] S. K. Ritter, *Plant Biochemistry* **2008**, 86, 15.
- [23] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, 12, 1493-1513.
- [24] P. Peng, J. Bian, R.-C. Sun, in *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, Elsevier, Amsterdam, **2010**, pp. 49-72.
- [25] G. Centi, R. A. van Santen, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, Wiley, **2008**.
- [26] J. Koppejan, S. Van Loo, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, Routledge, **2012**.
- [27] C.-F. Liu, R.-C. Sun, in *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, Elsevier, Amsterdam, **2010**, pp. 131-167.
- [28] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3358-3393.
- [29] R. Sun, X. F. Sun, J. Tomkinson, in *Hemicelluloses: Science and Technology*, Vol. 864, American Chemical Society, **2003**, pp. 2-22.
- [30] H. V. Scheller, P. Ulvskov, *Annual Review of Plant Biology* **2010**, 61, 263-289.
- [31] F. G. Calvo-Flores, J. A. Dobado, J. Á. Isac-García, F. J. Martán-Martánez, *Lignin and Lignans as Renewable Raw Materials: Chemistry, Technology and Applications*, Wiley, **2015**.
- [32] M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol* **2011**, 34, 29-41.
- [33] Y. H. P. Zhang, *J Ind Microbiol Biotechnol* **2008**, 35, 367-375.
- [34] Y. H. Percival Zhang, M. E. Himmel, J. R. Mielenz, *Biotechnol. Adv.* **2006**, 24, 452-481.
- [35] C. Crestini, F. Melone, M. Sette, R. Saladino, *Biomacromolecules* **2011**, 12, 3928-3935.
- [36] D. W. Van Krevelen, D. W. van Krevelen, J. Schuyler, D. W. van Krevelen, D. W. van Krevelen, *Coal science: aspects of coal constitution*, Elsevier, **1957**.

- [37] H. Krässig, J. Schurz, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [38] H. Hartmann, *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, NY **2009**.
- [39] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 848-889.
- [40] M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, G. H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, *85*, 516-522.
- [41] F. Fava, G. Totaro, L. Diels, M. Reis, J. Duarte, O. B. Carioca, H. M. Poggi-Varaldo, B. S. Ferreira, *New Biotechnology* **2015**, *32*, 100-108.
- [42] B. Kamm, M. Kamm, *Appl Microbiol Biotechnol* **2004**, *64*, 137-145.
- [43] M. Galbe, G. Zacchi, *Biomass Bioenergy* **2012**, *46*, 70-78.
- [44] D. Chiamonti, M. Prussi, S. Ferrero, L. Oriani, P. Ottonello, P. Torre, F. Cherchi, *Biomass Bioenergy* **2012**, *46*, 25-35.
- [45] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 673-686.
- [46] A. T. W. M. Hendriks, G. Zeeman, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 10-18.
- [47] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind Eng Chem Res* **2009**, *48*, 3713-3729.
- [48] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin, D. B. Levin, *Biotechnol. Adv.* **2011**, *29*, 675-685.
- [49] C. Toquero, S. Bolado, *Bioresour. Technol.* **2014**, *157*, 68-76.
- [50] J. Quesada, M. Rubio, D. Gómez, *J. Wood Chem. Technol.* **1999**, *19*, 115-137.
- [51] K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*, Vol. 13, Elsevier, **2000**.
- [52] D. Peters, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 229-238.
- [53] H. W. Doelle, A. Fiechter, G. Schlegel, D. Sell, S. Shimizu, R. Ulber, H. Yamada, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [54] X. Zhao, K. Cheng, D. Liu, *Appl Microbiol Biotechnol* **2009**, *82*, 815-827.
- [55] S. J. B. Duff, W. D. Murray, *Bioresour. Technol.* **1996**, *55*, 1-33.
- [56] M. J. Neilson, F. Shafizadeh, S. Aziz, K. Sarkanen, *Biotechnol. Bioeng.* **1983**, *25*, 609-612.
- [57] C. Arato, E. K. Pye, G. Gjennestad, *Appl Biochem Biotechnol* **2005**, *123*, 871-882.
- [58] X. Pan, C. Arato, N. Gilkes, D. Gregg, W. Mabey, K. Pye, Z. Xiao, X. Zhang, J. Saddler, *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *90*, 473-481.
- [59] X. Pan, N. Gilkes, J. Kadla, K. Pye, S. Saka, D. Gregg, K. Ehara, D. Xie, D. Lam, J. Saddler, *Biotechnol. Bioeng.* **2006**, *94*, 851-861.
- [60] X. Pan, D. Xie, R. W. Yu, D. Lam, J. N. Saddler, *Ind Eng Chem Res* **2007**, *46*, 2609-2617.
- [61] Y. Teramoto, S.-H. Lee, T. Endo, *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 8856-8863.
- [62] W. J. J. Huijgen, A. T. Smit, J. H. Reith, H. d. Uil, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2011**, *86*, 1428-1438.
- [63] W. J. J. Huijgen, A. T. Smit, P. J. de Wild, H. den Uil, *Bioresour. Technol.* **2012**, *114*, 389-398.
- [64] J. Wildschut, A. T. Smit, J. H. Reith, W. J. J. Huijgen, *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 58-66.
- [65] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *82*, 170-177.
- [66] A. J. Ragauskas, G. T. Beckham, M. J. Biddy, R. Chandra, F. Chen, M. F. Davis, B. H. Davison, R. A. Dixon, P. Gilna, M. Keller, *Science* **2014**, *344*, 1246843.
- [67] Q. Xiang, Y. Lee, *Appl Biochem Biotechnol* **2000**, *84*, 153-162.
- [68] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098.
- [69] W. S. L. Mok, M. J. Antal, *Ind Eng Chem Res* **1992**, *31*, 1157-1161.
- [70] W. Albrecht, D. Schliephake, V. Landwirtschaft, Kordt, **1986**.
- [71] I. Delidovich, K. Leonhard, R. Palkovits, *Energy Environ Sci* **2014**, *7*, 2803-2830.
- [72] J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164-7183.
- [73] J. Wisnlak, R. Simon, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1979**, *18*, 50-57.
- [74] B. Kusserow, S. Schimpf, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 289-299.
- [75] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7780-7783.

- [76] H. Schiweck, A. Bär, R. Vogel, E. Schwarz, M. Kunz, C. Dusautois, A. Clement, C. Lefranc, B. Lüssem, M. Moser, S. Peters, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [77] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, DTIC Document, **2004**.
- [78] A. M. Ruppert, K. Weinberg, R. Palkovits, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2614-2654.
- [79] H. Röper, *Starch-Stärke* **1990**, *42*, 342-349.
- [80] S. Van de Vyver, J. Geboers, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 82-94.
- [81] R. Katzen, D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.* **1942**, *34*, 314-322.
- [82] F. Bergius, *Ind. Eng. Chem.* **1937**, *29*, 247-253.
- [83] C. H. Zhou, X. Xia, C. X. Lin, D. S. Tong, J. Beltramini, *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 5588-5617.
- [84] E. E. Harris, E. Beglinger, *Ind. Eng. Chem.* **1946**, *38*, 890-895.
- [85] J. Harris, A. Baker, J. Zerbe, *Energy biomass wastes* **1984**, *8*, 1151-1170.
- [86] R. Erckel, R. Franz, R. Woernle, T. Riehm, (Ed.: H. AG), USA, **1981**.
- [87] T. Rogalinski, K. Liu, T. Albrecht, G. Brunner, *The Journal of Supercritical Fluids* **2008**, *46*, 335-341.
- [88] K.-i. Shimizu, H. Furukawa, N. Kobayashi, Y. Itaya, A. Satsuma, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1627-1632.
- [89] J. Tian, J. Wang, S. Zhao, C. Jiang, X. Zhang, X. Wang, *Cellulose* **2010**, *17*, 587-594.
- [90] M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, *Ind Eng Chem Res* **2000**, *39*, 2883-2890.
- [91] T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirosue, N. Hayashi, *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 684-688.
- [92] T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirosue, N. Hayashi, *Bioresour. Technol.* **1996**, *58*, 197-202.
- [93] N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2725-2750.
- [94] Y. Yu, H. Wu, *Ind Eng Chem Res* **2010**, *49*, 3902-3909.
- [95] P. Dhepe, A. Fukuoka, *Catal Surv Asia* **2007**, *11*, 186-191.
- [96] H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 440-443.
- [97] R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1096-1107.
- [98] N. Yan, C. Zhao, C. Luo, P. J. Dyson, H. Liu, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8714-8715.
- [99] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, *Green Chem.* **2008**, *10*, 44-46.
- [100] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974-4975.
- [101] J. B. Binder, R. T. Raines, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 4516-4521.
- [102] Y. Su, H. M. Brown, X. Huang, X.-d. Zhou, J. E. Amonette, Z. C. Zhang, *Appl Catal A Gen* **2009**, *361*, 117-122.
- [103] R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8047-8050.
- [104] P. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catal Lett* **2005**, *102*, 163-169.
- [105] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12787-12793.
- [106] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1033-1037.
- [107] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Top Catal* **2009**, *52*, 801-807.
- [108] S. Van de Vyver, L. Peng, J. Geboers, H. Schepers, F. de Clippel, C. J. Gommers, B. Goderis, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1560-1563.
- [109] J. Pang, A. Wang, M. Zheng, T. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6935-6937.
- [110] D.-m. Lai, L. Deng, J. Li, B. Liao, Q.-x. Guo, Y. Fu, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 55-58.
- [111] R. Connor, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4678-4690.
- [112] A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5161-5163.
- [113] H. Hattori, T. Shishido, *Catal Surv Asia* **1997**, *1*, 205-213.
- [114] W. Deng, X. Tan, W. Fang, Q. Zhang, Y. Wang, *Catal Lett* **2009**, *133*, 167-174.
- [115] S. Van de Vyver, J. Geboers, M. Dusselier, H. Schepers, T. Vosch, L. Zhang, G. Van Tendeloo, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 698-701.

- [116] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, K. de Blochouse, P. Jacobs, B. Sels, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3577-3579.
- [117] R. Palkovits, K. Tajvidi, J. Procelewska, R. Rinaldi, A. Ruppert, *Green Chem.* **2010**, 12, 972-978.
- [118] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J. G. Chen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8638-8641.
- [119] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A. L. Stottlemeyer, J. G. Chen, *Catal. Today* **2009**, 147, 77-85.
- [120] Y. Zhang, A. Wang, T. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 862-864.
- [121] M.-Y. Zheng, A.-Q. Wang, N. Ji, J.-F. Pang, X.-D. Wang, T. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, 3, 63-66.
- [122] Y. Liu, C. Luo, H. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3303-3307.
- [123] Y.-l. Cao, J.-w. Wang, Q.-f. Li, N. Yin, Z.-m. Liu, M.-q. Kang, Y.-l. Zhu, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2013**, 41, 943-949.
- [124] T. Zhang, M. Zheng, N. Ji, A. Wang, Y. Shu, H. Wang, X. Wang, J. Chen, Google Patents, **2011**.
- [125] Z. Tai, J. Zhang, A. Wang, M. Zheng, T. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7052-7054.
- [126] Z. Tai, J. Zhang, A. Wang, J. Pang, M. Zheng, T. Zhang, *ChemSusChem* **2013**, 6, 652-658.
- [127] X. Wang, L. Meng, F. Wu, Y. Jiang, L. Wang, X. Mu, *Green Chem.* **2012**, 14, 758-765.
- [128] Z. Xiao, S. Jin, M. Pang, C. Liang, *Green Chem.* **2013**, 15, 891-895.
- [129] S. Rebsdat, D. Mayer, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [130] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4218-4244.
- [131] <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-ethylene-glycols-market>, (aufgerufen am 23.07.2016).
- [132] M. H. J. Van, P. Veenstra, Google Patents, **2009**.
- [133] C. J. Sullivan, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [134] <http://www.hexaresearch.com/research-report/sorbitol-market/>, (aufgerufen am 23.07.2016).
- [135] E. Marceau, X. Carrier, M. Che, O. Clause, C. Marcilly, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [136] R. Geyer, J. Hunold, M. Keck, P. Kraak, A. Pachulski, R. Schödel, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, 84, 160-164.
- [137] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 413-422.
- [138] A. Drochner, *Bunsenmagazin* **2008**.
- [139] O. Halse, *Papier Journalen* **1926**, 10, 121-126.
- [140] F. Bergius, *Journal of the Society of Chemical Industry* **1913**, 32, 462-467.
- [141] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2009**, 47, 2281-2289.
- [142] M. Buttmann, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 1890-1896.
- [143] C. Araujo-Andrade, F. Ruiz, J. R. Martínez-Mendoza, H. Terrones, *J MOL STRUCT* **2005**, 714, 143-146.
- [144] K. K. Pandey, K. S. Theagarajan, *Holz als Roh- und Werkstoff* **1997**, 55, 383-390.
- [145] J. Ibarra, E. Muñoz, R. Moliner, *Org. Geochem.* **1996**, 24, 725-735.
- [146] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan, K. Arai, *Ind Eng Chem Res* **1999**, 38, 2888-2895.
- [147] X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 597-601.
- [148] L. Peereboom, J. E. Jackson, D. J. Miller, *Green Chem.* **2009**, 11, 1979-1986.
- [149] F. Rodríguez-reinoso, *Carbon* **1998**, 36, 159-175.
- [150] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, *Appl Catal A Gen* **1998**, 173, 259-271.
- [151] W. L. Arthur, Patent US19639971, **1934**.
- [152] N. C. N. De, K. Jacob, Patent US2650941, **1953**.
- [153] A. Lackner, A. Filzwieser, P. Paschen, W. Köck, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **1996**, 14, 383-391.
- [154] C. Liang, F. Tian, Z. Li, Z. Feng, Z. Wei, C. Li, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4846-4853.
- [155] C. Li, Y.-W. Chen, *Thermochim. Acta* **1995**, 256, 457-465.

-
- [156] J. L. Jingxue Pan, Chao Wang, Zhengyu Yang, *React Kinet Catal Lett* **2007**, 90, 233-242.
- [157] J. Zhang, S. Wu, B. Li, H. Zhang, *Catal. Commun.* **2012**, 29, 180-184.
- [158] M. Sasaki, M. Furukawa, K. Minami, T. Adschiri, K. Arai, *Ind Eng Chem Res* **2002**, 41, 6642-6649.
- [159] M. Sasaki, K. Goto, K. Tajima, T. Adschiri, K. Arai, *Green Chem.* **2002**, 4, 285-287.
- [160] M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 111-115.
- [161] K. Tajvidi, *Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen* **2014**.
- [162] A. Wang, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1377-1386.
- [163] S. A. Nolen, C. L. Liotta, C. A. Eckert, R. Glaser, *Green Chem.* **2003**, 5, 663-669.
- [164] S. Herdin, P. Klüfers, T. Kunte, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 701-705.
- [165] G. K. Sven Herdin, Peter Klüfers, *Zeitschrift für Naturforschung B.* **2004**, 59, 134-139.
- [166] O. Glemser, C. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, 265, 288-302.
- [167] J. Assmann, *Dissertation, Ruhr Universität Bochum* **2004**.
- [168] J. Hagen, in *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **2008**, pp. 87-223.
- [169] G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie: Grundlagen Verfahrenstechnischer Anlagen*, Wiley-VCH, **2004**.
- [170] T. Komanoya, H. Kobayashi, K. Hara, W.-J. Chun, A. Fukuoka, *ChemCatChem* **2014**, 6, 230-236.
- [171] Q. Xiang, J. Kim, Y. Y. Lee, *Appl Biochem Biotechnol* **2003**, 106, 337-352.
- [172] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, P. Jacobs, B. Sels, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5590-5592.
- [173] H. Kobayashi, Y. Ito, T. Komanoya, Y. Hosaka, P. L. Dhepe, K. Kasai, K. Hara, A. Fukuoka, *Green Chem.* **2011**, 13, 326-333.
- [174] H. Kobayashi, M. Yabushita, T. Komanoya, K. Hara, I. Fujita, A. Fukuoka, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 581-587.
- [175] Y. Liao, Q. Liu, T. Wang, J. Long, Q. Zhang, L. Ma, Y. Liu, Y. Li, *Energy & Fuels* **2014**.
- [176] <https://www.voith.com/de/twogether-article-34-de-43-der-stoff-aus-dem-papiere-sind.pdf>, **2013**.
- [177] H. Sixta, *Handbook of pulp*, Wiley-vch, **2006**.
- [178] H. Sixta, in *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 1009-1067.
- [179] W. J. J. Huijgen, J. H. Reith, H. den Uil, *Ind Eng Chem Res* **2010**, 49, 10132-10140.
- [180] Y. Ye, Y. Zhang, J. Fan, J. Chang, *Ind Eng Chem Res* **2012**, 51, 103-110.
- [181] J. Quesada-Medina, F. J. López-Cremades, P. Olivares-Carrillo, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 8252-8260.
- [182] L. Jiménez, M. J. de la Torre, J. L. Ferrer, J. C. García, *Process Biochem.* **1999**, 35, 143-148.
- [183] S. G. A. G. Peter Van Walsum, Mark J. Spencer, Mark S. Laser, Michael J. Antal Jr., Lee R. Lynd, in *Seventeenth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* (Ed.: B. H. D. Charles E. Wyman), Humana Press, **1996**, pp. pp 157-170.
- [184] H. Chen, J. Zhao, T. Hu, X. Zhao, D. Liu, *Applied Energy* **2015**, 150, 224-232.

7. Anhang

A1 Katalysatorpräparation

Tabelle A1 Verwendete Chemikalien bei der Katalysatorpräparation.

Stoff	CAS	Hersteller	Reinheit %
Ammoniummetawolframat Hydrat	12333-11-8	Fluka	99
Argon	7440-37-1	Air Liquid S.A.	99,999
Nickelnitrat Hexahydrat	13478-00-7	Merck	99
Rutheniumnytrosil Nitrat	34513-98-9	Alfa Aesar	>31,3
Reinstwasser ^a	7732-18-5	-	-
Wasserstoff	1333-74-0	Air Liquid S.A.	99,999

^a Wasser wurde von der Hausleitung genommen und in einem Wasseraufbereitungssystem Symplicity UV der Firma Merck Millipore gereinigt, wobei der Wert des bei 25 °C temperatur-kompensierten Widerstands bei 18,2 MΩ.cm lag (d.h. die maximale Ionenkonzentration im Wasser lag unter 1 µg/L).

A2 Analyse der entstandenen Produkte

Tabelle A2 Methodendetails der Gaschromatographie (GC).

Säule	
Typ	Optima WaxPlus (StabilWax)
Länge	30 m
Durchmesser	0,25 mm
Filmdicke	0,25 µm
Temperaturprogramm	
Starttemperatur	50 °C
Aufheizrate	10 K min ⁻¹
Endtemperatur	250 °C 25 min halten
Methodenparameter	
Injektionsvolumen	0,5 µL
Injektor-Temperatur	300 °C
Split-Verhältnis	10 (5)
Total Flow	31,3 (16,1) mL min ⁻¹
Eluent	Helium
Eluent-Fluss	1 mL min ⁻¹
Detektor	
Typ	FID
Temperatur	280 °C
Wasserstofffluss	40 mL min ⁻¹
Luftstrom	400 mL min ⁻¹

Tabelle A3 Methodendetails der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC).

	Bestimmung von Produkten der Flüssigphase	Bestimmung von Zucker in Biomasse
Säule		
Typ	Aminex HPX87-H	Aminex HPX87-C
Länge	300 mm	300 mm
Durchmesser	7,8 mm	7,8 mm
Methodenparameter		
Temperatur	60 °C	60 °C
Injektionsvolumen	10 µL	10 µL
Eluent	H ₂ SO ₄	H ₂ O
Eluent-Konzentration	0,005 mol L ⁻¹	0,005 mol L ⁻¹
Eluent-Fluss	0,475 mL min ⁻¹	0,475 mL min ⁻¹
Detektor		
Typ	RID	RID
Temperatur	35 °C	35 °C

Tabelle A4 Methodendetails der Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS).

GC		MS	
Säule		Verbindungsstücktemperatur	220 °C
Typ	J&W DB-Wax	Ionenquellentemperatur	220 °C
Länge	30 m	Unterbrechung für Lösungsmittel	3,1-4,1 min
Durchmesser	0,25 mm	Scangeschwindigkeit	2500
Filmdicke	0,25 µm	Ereignisdauer	0,1 s
Temperaturprogramm		Start	10 m/z
Starttemperatur	50 °C	Ende	200 m/z
Aufheizrate	10 K min ⁻¹		
Endtemperatur	240 °C		
	16 min halten		
Methodenparameter			
Injektionsvolumen	0,5 µL		
Injektor-Temperatur	260 °C		
Split-Verhältnis	25		
Gesamtfluss	41 mL min ⁻¹		
Eluent	Helium		
Eluent-Fluss	1 mL min ⁻¹		
Detektor			
Typ	FID		
Temperatur	220 °C		
Wasserstofffluss	40 mL min ⁻¹		
Luftstrom	400 mL min ⁻¹		

Tabelle A5 Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren wichtiger Stoffe in der Gaschromatographie.

Stoff	Retentionszeit	$F_{\text{Kal},i}$	R^2
	min	mmol kg ⁻¹ FE ⁻¹	
Aceton	2,886	$1,3747 \cdot 10^{-5}$	0,9052
Methanol	3,361	$6,8151 \cdot 10^{-5}$	0,9819
Ethanol	3,700	$2,6153 \cdot 10^{-5}$	0,9741
1-Butanol	6,398	$1,3377 \cdot 10^{-5}$	0,9338
3-Hydroxy-2-Butanon	8,520	$1,3919 \cdot 10^{-5}$	0,9970
1-Hydroxy-2-Propanon	0,933	$1,9870 \cdot 10^{-5}$	0,9920
1-Hydroxy-2-Butanon	9,677	$1,3918 \cdot 10^{-5}$	0,9981
Essigsäure	10,622	$3,1200 \cdot 10^{-5}$	0,9941
Furfural	10,767	$1,6589 \cdot 10^{-5}$	0,9999
2,5-Hexandion	11,591	$0,7789 \cdot 10^{-5}$	0,9915
Propylenglycol	12,350	$1,4927 \cdot 10^{-5}$	0,9987
3-Hydroxytetrahydrofuran	12,575	$1,1613 \cdot 10^{-5}$	0,9941
Ethylenglycol	12,878	$2,3809 \cdot 10^{-5}$	0,9998
1,2-Butandiol	13,599	$0,8911 \cdot 10^{-5}$	0,9996
1,2-Hexandiol	16,000	$0,5960 \cdot 10^{-5}$	0,9938
1,5-Pentandiol	17,317	$0,7693 \cdot 10^{-5}$	0,9976
Glycerol	19,657	$1,7503 \cdot 10^{-5}$	0,9896
Lävulinsäure	20,539	$0,8959 \cdot 10^{-5}$	0,9942
5-Hydroxymethylfurfural	22,733	$0,9083 \cdot 10^{-5}$	0,9837
1,2,6-Hexantriol	26,522	$0,9641 \cdot 10^{-5}$	0,9940

Tabelle A6 Retentionszeiten und Kalibrierfaktoren wichtiger Stoffe in der Hochleistungsflüssigchromatographie.

Stoff	Retentionszeit	$F_{\text{Kal},i}$	R^2
	min	mmol kg ⁻¹ FE ⁻¹	
Cellobiose	8,908	1,4968	0,9990
Glucose	11,164	2,7878	0,9956
Mannose	11,923	2,7913	0,9970
Fructose	12,162	2,7813	0,9956
Mannitol	12,577	2,7588	0,9884
Sorbitol	12,813	2,8888	0,9617
Xylitol	14,036	3,4799	0,9495
Erythritol	14,811	4,6040	0,9999
Ethylenglycol	20,278	-	-
Propylenglycol	21,527	-	-
1,2-Butandiol	26,023	-	-

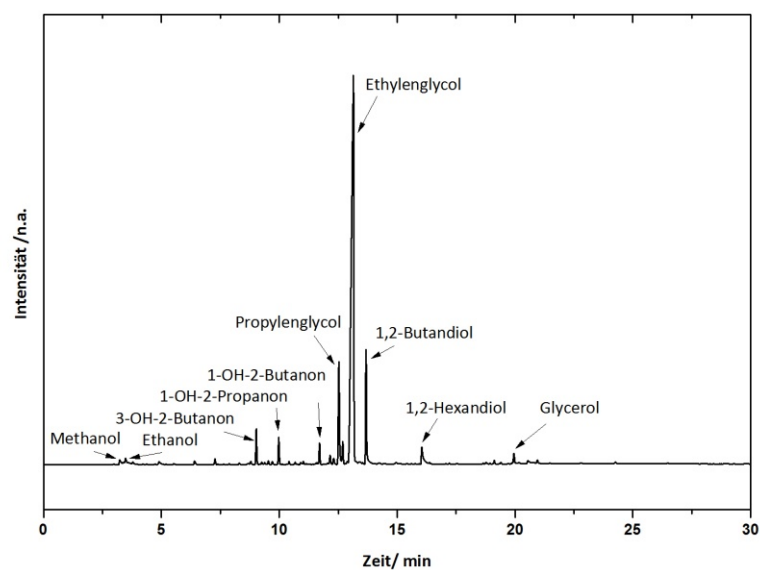


Abbildung A1 Beispielchromatogramm der Auftrennung über GC mit den wichtigsten Produkten. 3-OH-2-Butanon=3-Hydroxy-2-Butanon, 1-OH-2-Butanon=1-Hydroxy-2-Butanon, 1-OH-2-Propanon=1-Hydroxy-2-Propanon.

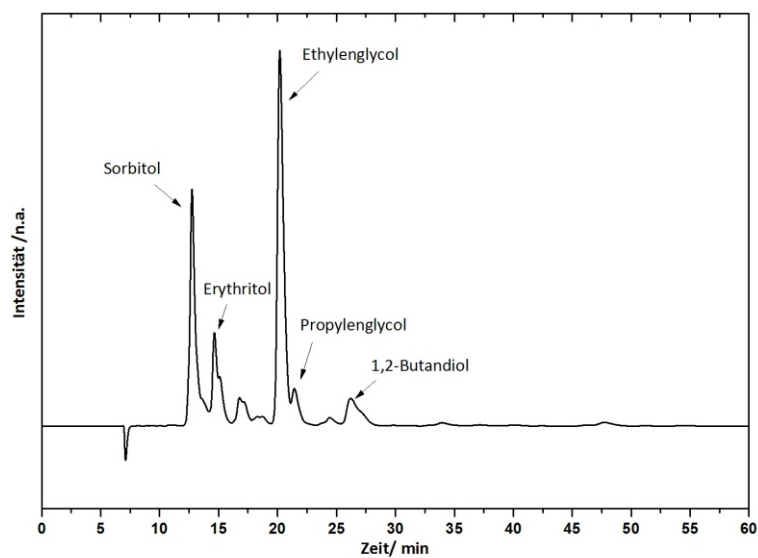


Abbildung A2 Beispielchromatogramm der Auftrennung über HPLC mit den wichtigsten Produkten.

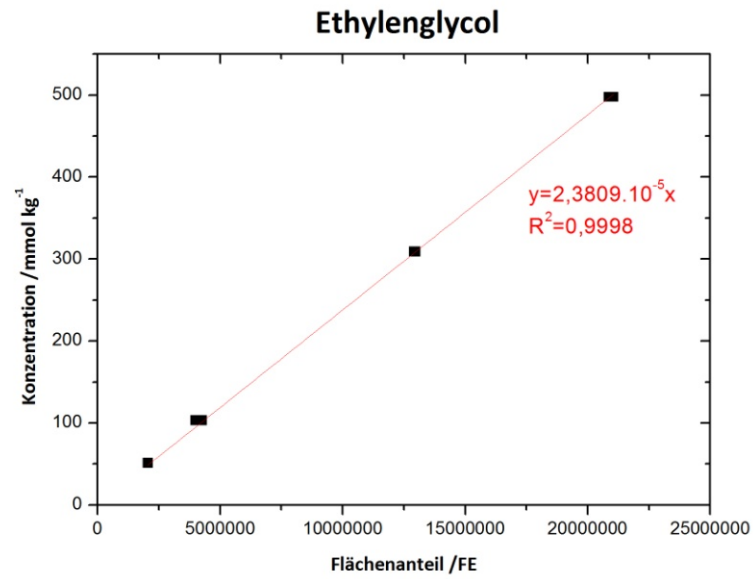


Abbildung A3 Beispiel der Kalibrierung von Ethylenglycol für die GC.

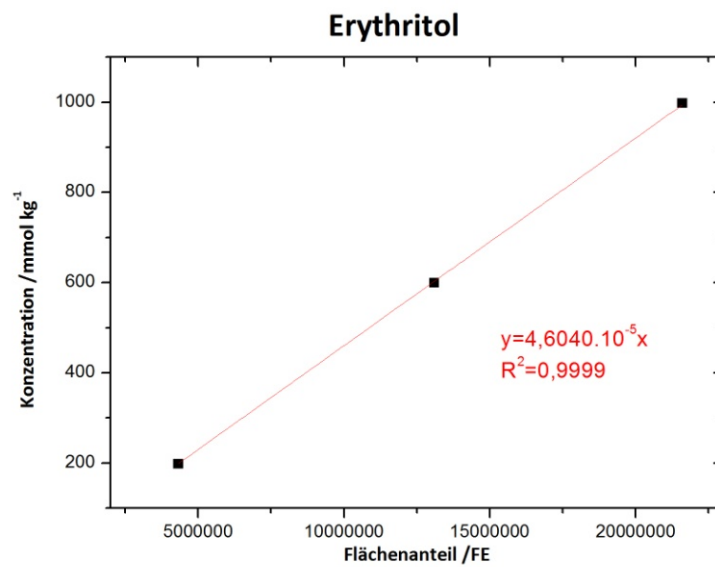
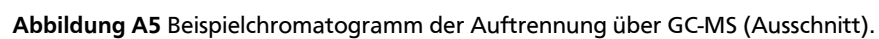


Abbildung A4 Beispiel der Kalibrierung von Erythritol für die HPLC.



A3 Daten und Ergebnisse der Versuche aus der Kapitel 4

Tabelle A7 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 25 Hydrogenolyse von Cellulose ohne Katalysator (HTC) und mit heterogenen Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%										
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Ketone	Furane	Zucker	OS
HTC	70,5	16,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	2,0	0,0	2,7	2,2	1,9	3,0
Ni-W/AK	88,4	78,4	43,7	5,0	4,0	2,4	5,9	1,2	1,3	4,3	1,1	0,5	0,0
Ru-W/AK	89,7	74,8	37,9	5,8	4,6	3,2	11,1	2,1	1,9	0,3	0,0	0,0	0,0

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, Alkohole- Methanol+Ethanol, Ketone- Aceton+3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion, Furane- Furfural+3-Hydroxytetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural, Zucker- Cellobiose+Glucose+Mannose+Fructose, OS (Organische Säuren)- Essigsäure+Lävulinsäure

Tabelle A8 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 26 Kohlenstoffbilanz der Hydrogenolyse von Cellulose mit heterogenen Katalysatoren Ni-W/AK und Ru-W/AK. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit.

Versuch	Kohlenstoff-Anteil gefunden in			
	Flüssigphasen-Produkte %	Gasphasen-Produkte %	nicht gefunden (C-Lücke)%	nicht umgesetzter Cellulose %
Ni-W/AK	69,4	0,8	18,8	11
Ru-W/AK	66,7	1,5	21,8	10

Tabelle A9 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 28 Umsatz von Cellulose, Ausbeuten von Produkten sowie die CE-Koeffizienten für die Cellulose-Umsetzung mit Hilfe von verschiedenen Katalysatorsystemen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8. *- Es wurde physikalische Mischung aus 0,5 g Ni/AK und 0,5 g W/AK-Katalysator eingesetzt.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%										
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Ketone	Furane	Zucker	OS
HTC	70,5	16,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	2,0	0,0	2,7	2,2	1,9	3
AK	76,4	29,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,0	4,2	7,9	2	6,8
W/AK	90,4	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	3,7	0,1	0,3	3,8
Ni/AK	71,7	41,1	2,0	0,6	0,0	0,3	0,9	1,0	0,2	20,6	1	2,3	0,3
Ni/AK+W/AK*	93,7	27,1	4,3	1,2	0,2	0,5	1,3	0,4	0,2	16,2	0	0	1,1
Ni-W/AK_coIW	85,3	34,1	5,6	1,4	0,4	0,7	1,6	0,6	0,3	16	0,2	1,3	0,4
Ni-W/AK	88,4	78,4	43,7	5,0	4,0	2,4	5,9	1,2	1,3	4,3	1,1	0,5	0,0

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, Alkohole- Methanol+Ethanol, Ketone- Aceton+3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion, Furane- Furfural+3-Hydroxytetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural, Zucker- Cellobiose+Glucose+Mannose+Fructose, OS (Organische Säuren)- Essigsäure+Lävulinsäure

Tabelle A10 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 34 Hydrogenolyse von Cellulose mit Ni-W/AK-Katalysatoren präpariert auf Basis unterschiedlicher Aktivkohleträger. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
Ni-W/AK Elorit	57,5	88,1	29,3	1,6	2,3	3,2	9,7	3,9	0,6	2,4
Ni-W/AK MRX	83,4	87,2	42,5	4,3	3,8	2,2	6,5	1,5	2,0	9,9
Ni-W/AK SX Plus	82,7	91,3	52,2	3,1	2,9	3,5	7,7	2,6	1,2	2,3
Ni-W/AK SX Ultra	82,0	89,6	48,3	4,2	3,9	3,3	7,7	2,4	1,3	2,4
Ni-W/AK Norit Rox 0.8	88,4	78,4	43,4	5,0	4,0	2,4	5,9	1,2	1,3	5,9

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion+Furfural+3-Hydroxy-tetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A11 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 35 Umsatz von Cellulose, Ausbeuten von Produkten sowie die CE-Koeffizienten für die Cellulose-Umsetzung mit Hilfe von verschiedenen Katalysatorsystemen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. *- Es wurde physikalische Mischung aus 0,5 g Ru/AK und 0,5 g W/AK-Katalysator eingesetzt. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
Ru/AK	60,0	33,9	0,7	1,2	1,9	2,3	9,8	3,9	0,4	0,0
Ru/AK+W/AK*	100	75,4	31,9	4,7	2,0	6,8	26,8	1,0	2,2	0,2
Ru-W/AK_coIW	95,0	77,1	38,6	4,8	2,0	4,8	17,5	0,3	4,8	0,5
Ru-W/AK	97,1	78,5	43,5	8,3	6,7	2,1	7,3	2,2	5,0	1,0

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion+Furfural+3-Hydroxy-tetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A12 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 37 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK-Katalysatoren präpariert mit unterschiedlichen Nickel-Anteilen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
1 Ma.-% Ni-W/AK	99,8	12,5	0,1	0	0	0	0,3	0	0,1	12,0
2 Ma.-% Ni-W/AK	91,7	9,6	0,2	0	0	0	0,1	0	0,1	8,3
3 Ma.-% Ni-W/AK	93,2	11,8	0,6	0	0,1	0	0,2	0,1	0,1	9,8
5 Ma.-% Ni-W/AK	94,9	27,8	9,7	0,8	0,7	0	0,1	0,1	0,6	14,0
10 Ma.-% Ni-W/AK	88,4	78,4	43,7	5,0	4,0	2,4	5,9	1,2	1,0	5,9

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion+Furfural+3-Hydroxy-tetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A13 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 38 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysatoren präpariert mit unterschiedlichen Ruthenium-Anteilen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
1,5 Ma.-% Ru-W/AK	99,7	40,9	20,6	4,2	5,1	0,7	0,8	1,6	3,0	5,0
1,75 Ma.-% Ru-W/AK	100	65,5	39,1	7,6	7,5	1,9	3,9	2,1	3,5	0,3
2 Ma.-% Ru-W/AK	97,1	76,9	45,5	7,6	7,0	2,1	7,3	2,0	3,0	0,3
4 Ma.-% Ru-W/AK	99,0	67,2	33,3	4,8	3,3	4,6	16,0	2,6	2,2	0,1
8 Ma.-% Ru-W/AK	99,8	57,0	28,1	3,9	2,5	4,4	9,4	5,9	2,8	0,0

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A14 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 41 Hydrogenolyse von Cellulose mit unterschiedlichen Einwaagen von Ni-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 100 g Wasser, 215 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
0,125 g Ni-W/AK	88,1	26,4	4,9	0,8	0,2	0,0	0,4	0,1	0,4	16,5
0,250 g Ni-W/AK	95,7	21,4	8,0	0,6	0,1	0,5	0,8	0,1	0,3	9,9
0,375 g Ni-W/AK	93,2	35,8	15,4	2,3	1,2	0,9	1,4	0,6	0,2	10,7
0,500 g Ni-W/AK	88,4	66,8	43,7	5,0	4,0	2,4	5,9	1,2	1,0	5,9
1,000 g Ni-W/AK	80,6	88,0	48,1	4,0	3,8	2,5	4,9	1,9	1,1	4,1
1,500 g Ni-W/AK	77,1	86,3	43,7	3,7	3,2	3,0	7,2	1,8	1,0	2,3

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A15 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 42 Hydrogenolyse von Cellulose mit unterschiedlichen Einwaagen von Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
0,125 g Ru-W/AK	94,5	13,7	3,9	0,8	0,2	0,3	0,4	0,2	0,4	6,6
0,250 g Ru-W/AK	98,3	22,4	11,6	1,6	1,1	0,5	0,6	0,6	1,5	4,7
0,375 g Ru-W/AK	99,8	71,0	42,7	8,5	9,7	1,3	2,4	1,5	3,1	1,7
0,500 g Ru-W/AK	97,1	78,5	43,5	8,3	6,7	2,1	7,3	2,2	5,0	1,0
1,000 g Ru-W/AK	98,6	72,2	41,1	5,0	4,1	4,1	11,6	1,0	3,0	1,4
1,500 g Ru-W/AK	97,1	63,3	24,3	5,1	3,0	5,4	14,7	5,0	3,2	0,9

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A16 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 43 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
205 °C	47,2	95,7	25,5	1,6	1,7	1,5	3,5	1,5	0,2	4,3
215 °C	88,4	85,7	43,7	5,0	4,0	2,4	5,9	1,2	1,0	5,9
225 °C	98,9	69,7	40,3	6,4	4,9	1,6	3,3	1,5	1,3	4,0
235 °C	98,2	30,8	10,6	2,9	1,6	0,5	0,6	0,7	0,5	6,3
245 °C	98,3	30,1	11,2	2,4	1,2	0,5	0,4	0,3	0,8	6,4
255 °C	99,7	22,6	1,7	0,1	0,0	0,0	0,2	0,4	0,2	13,9

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A17 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 44 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
200 °C	43,0	76,4	15,7	1,3	1,2	2,2	9,3	1,04	1,1	1,0
210 °C	66,8	87,5	31,5	2,9	3,1	3,3	11,4	1,8	3,0	1,5
215 °C	89,7	74,8	37,9	5,8	4,5	3,2	11,1	2,1	1,9	0,3
220 °C	97,1	78,5	43,5	8,3	6,7	2,1	7,3	2,2	5,0	1,0
230 °C	99,8	46,8	25,9	6,9	5,5	0,7	0,6	1,5	3,3	2,4
240 °C	99,2	22,7	12,5	3,6	1,6	0,5	0,2	0,8	1,5	2,0
250 °C	95,4	13,3	4,7	0,8	0,3	0,3	0,2	0,6	0,9	4,9

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A18 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 45 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ni-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen H₂ Drücken (gemessen bei Reaktionstemperatur). Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 215 °C, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Versuch	Umsatz		Ausbeute /Ma.-%							
	CE									
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
55 bar	89,6	62,7	33,2	4,2	3,4	2,0	4,8	1,6	0,6	6,3
65 bar	88,4	78,4	43,7	5,0	4,0	2,4	5,9	1,2	1,0	5,9
75 bar	93,0	73,4	41,7	6,2	4,8	2,0	4,9	2,0	1,2	4,9
85 bar	90,2	90,3	51,9	5,9	4,8	2,8	7,6	2,2	1,9	3,8
95 bar	91,1	87,6	51,8	6,1	5,0	2,4	6,3	2,2	1,8	4,1

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion+Furfural+3-Hydroxy-tetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+Glucose+Mannose+Fructose+Essigsäure+Lävulinsäure

Tabelle A19 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 46 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen H₂ Drücken (gemessen bei Reaktionstemperatur). Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8. * - Experiment wurde unter Argon- anstatt unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführt.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
40 bar	99,4	50,2	27,9	7,9	7,5	0,8	1,1	1,7	1,7	1,4
55 bar	99,9	71,7	41,3	8,9	9,8	1,2	2,1	2,0	5,1	1,2
65 bar	97,1	77,5	43,5	8,3	6,7	1,9	6,5	2,2	5,0	1,0
75 bar	98,4	76,9	47,2	6,4	5,9	2,6	6,5	2,3	3,4	1,2
85 bar	97,3	83,1	49,6	5,8	5,2	3,5	9,6	2,7	4,3	0,1
95 bar	97,2	78,3	44,8	4,8	4,4	3,7	11,0	2,8	3,4	1,2
65 bar*	81,5	4,5	0,2	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1	0,4	2,6

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion+Furfural+3-Hydroxy-tetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+Glucose+Mannose+Fructose+Essigsäure+Lävulinsäure

Tabelle A20 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 47 Recyclingversuche mit Ni-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 1 g Katalysator, 100 g Wasser, 225 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Nickel-Anteil = 10 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8. * - Katalysator wurde vor der Reaktion erneut in-situ reduziert.

Versuch	Umsatz	CE Ausbeute /Ma.-%								
		%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole
1. Zyklus	100	80,7	47,6	6,8	4,3	4,3	11,4	3,4	1,4	1,5
2. Zyklus	100	73,9	42,2	6,3	5,5	1,8	3,9	3,7	2,0	8,5
3. Zyklus	99,2	24,5	1,8	0,0	0,1	0,1	0,3	0,12	0,2	21,7
4. Zyklus*	95,5	13,8	0,2	0,0	0,04	0,0	0,1	0,0	0,05	12,6

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+1-Hydroxy-2-Propanon+1-Hydroxy-2-Butanon+2,5-Hexandion+Furfural+3-Hydroxy-tetrahydrofuran+5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+Glucose+Mannose+Fructose+Essigsäure+Lävulinsäure

Tabelle A21 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 49 Recyclingversuche mit Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 225 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. * - Versuch mit 0,372 g frischem Katalysator. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Versuch	Umsatz		Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
1. Zyklus	100	70,4	36,7	3,4	3,2	5,1	15,4	1,5	2,4	1,2
2. Zyklus	100	68,8	34,4	3,8	3,8	5,0	18,2	1,8	1,8	0,8
3. Zyklus	100	75,9	34,8	2,8	3,1	5,3	20,4	1,8	2,0	1,2
4. Zyklus	100	72,3	39,1	4,0	4,4	4,0	16,0	2,5	2,6	0,9
5. Zyklus	100	73,2	39,7	3,8	4,4	3,7	14,7	2,6	2,6	1,1
6. Zyklus	99,0	67,3	33,8	3,9	4,2	3,5	15,7	3,2	1,6	0,8
7. Zyklus	85,3	55,6	4,9	3,1	1,3	4,5	28,4	4,3	0,4	0,7
0,372 g*	100	76,1	42,3	5,0	4,7	5,1	12,7	2,1	3,4	0,1

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A22 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 54 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru/AK-Katalysator und unterschiedlichen Einwaagen an Wolframsäure. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra. ' - Der Versuch wurde nur mit 0,5 g Ru/AK-Katalysator durchgeführt. *- Der Versuch wurde nur mit 5 g L-1 H₂WO₄ durchgeführt.

Versuch	Umsatz		Ausbeute /Ma.-%							
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
Ru/AC'	60,0	33,9	0,7	1,2	1,9	2,3	9,8	3,9	0,4	0,0
H ₂ WO ₄ *	89,0	6,8	0,1	0,4	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	5,2
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 0,10 g/L	71,0	56,9	3,4	6,6	2,9	0,8	22,9	2,5	0,9	0,3
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 0,16 g/L	79,0	58,9	6,2	7,7	2,7	3,2	20,5	4,8	1,3	0,1
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 0,32 g/L	87,0	62,8	8,8	6,5	2,4	4,8	27,0	3,8	1,0	0,1
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 0,63 g/L	95,0	64,8	13,7	5,2	2,1	6,7	29,6	3,5	0,9	0,1
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 1,26 g/L	100	67,8	19,2	5,0	2,3	7,4	28,4	2,5	1,9	0,2
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 2,50 g/L	100	67,9	23,1	4,2	2,2	7,3	26,9	2,4	1,8	0,1
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 5,00 g/L	100	68,0	23,1	4,6	2,3	7,5	22,9	5,9	2,0	0,5
Ru/AC+H ₂ WO ₄ 10,0 g/L	100	57,2	18,9	4,5	2,2	7,2	20,7	3,0	1,7	0,7

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A23 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 55 Hydrogenolyse von in einer Kugelmühle gemahlener Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysator. Die Cellulose wurde über verschiedene Zeiträume in einer Kugelmühle bei 650 rpm vorbehandelt. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra. *- Die Cellulose wurde gemeinsam mit Ru-W/AK-Katalysator vier Minuten gemahlen (mix-milling).

Versuch		Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%							
Mahldauer	Reaktionszeit	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	Andere
min	h										
0	1	65,0	76,4	24,4	2,0	2,0	3,9	13,8	0,8	2,1	0,7
0	2	83,9	81,5	34,5	2,8	2,9	5,8	17,0	1,4	2,9	1,0
0	3	89,8	76,7	34,2	4,2	3,5	5,2	18,5	1,0	1,9	0,4
4	1	81,3	79,5	29,4	3,8	3,3	5,7	17,3	1,3	1,8	2,1
4	2	94,0	76,4	33,2	7,7	6,3	4,4	13,9	1,5	3,7	1,3
4	3	98,3	74,2	39,6	4,6	3,7	5,4	14,8	1,7	2,1	1,3
15	1	93,5	68,5	33,4	6,5	5,2	4,2	10,1	1,4	3,0	0,4
15	2	98,5	66,3	31,7	7,9	6,3	4,2	10,1	1,5	3,1	0,4
15	3	98,4	66,0	30,3	10,3	7,7	2,7	7,5	1,9	2,4	1,1
30	3	100	59,5	26,7	11,4	9,0	2,2	4,9	1,4	2,2	1,7
120	3	99,7	56,7	26,7	10,6	9,1	1,8	2,1	1,5	2,7	1,9
720	3	95,3	18,5	3,2	4,7	2,9	4,0	0,4	0,3	0,6	1,6
4*	3	100	89,9	37,4	14,1	10,8	1,6	17,3	2,7	6,1	0,0

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **Andere**- Aceton+ 3-Hydroxy-2-Butanon+ 1-Hydroxy-2-Propanon+ 1-Hydroxy-2-Butanon+ 2,5-Hexandion+ Furfural+ 3-Hydroxy-tetrahydrofuran+ 5-Hydroxymethylfurfural+ Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose+ Essigsäure+ Lävulinsäure

Tabelle A24 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 58 Umsetzung von unterschiedlichen Zellstoffen mittels Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Zellstoff, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Versuch	Umsatz	CE	Ausbeute /Ma.-%											
	%	%	EG	PG	BD	Ery	Sor	AP	Alkohole	1	2	3	4	Zucker
Ungebleichter Kiefernzellstoff	89,1	33,9	4,8	1,3	0,2	0,9	0,0	2,7	0,31	8,1	7,2	4,0	0,7	0,0
Geblicher Kiefernzellstoff	99,6	34,9	10,5	10,5	9,1	0,7	0,6	0,7	2,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1
Birkenzellstoff	100	45,3	14,9	12,1	11,7	0,7	0,5	1,1	2,5	1,3	0,1	0,3	0,1	0,1
Eukalyptuszellstoff	100	63,5	28,2	15,6	12,3	1,2	1,3	1,6	3,6	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, Ery- Erythritol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+ 1,2-Hexandiol+1,2,6-Hexantriol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, **1**- 1-Hydroxy-2-Propanon, **2**- 1-Hydroxy-2-Butanon, **3**- 3-Hydroxy-2-Butanon, **4**- Essigsäure, **Zucker**- Cellobiose+ Glucose+ Mannose+ Fructose

Tabelle A25 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 61 Hydrogenolyse von Cellulose und anderen Lignocellulose-basierten Biomasse-Proben mittels Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Biomasse, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra.

Versuch	Umsatz	Ausbeute /Ma.-%							
	%	EG	PG	BD	HD	Sor	AP	Alkohole	Andere
Cellulose	90	34,2	4,2	3,5	5,2	18,5	1	1,9	0,4
Cellulose (mix-milled)	100	37,4	14,1	10,8	1,3	17,3	3	6,1	0
Gerstenstroh	72,5	1,4	1,4	0,1	0	0	0	0	17,1
Bambusblätter	70,7	0,7	1,0	0,2	0	0,8	2,9	0,4	13,4
Hanfspanne	70,48	6,6	6,1	1,6	4,2	0,5	5,4	1,4	20,6

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, HD- 1,2-Hexandiol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+1,2,6-Hexantriol+Erythritol+Xylitol, **Alkohole**- Methanol+Ethanol, 1- 1-Hydroxy-2-Propanon, 2- 1-Hydroxy-2-Butanon, 3- 3-Hydroxy-2-Butanon, 4- Essigsäure, **Zucker**- Cellobiose+Glucose+Mannose+Fructose

Tabelle A26 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 62 Anteil von Lignin (oben links), Hemicellulose (oben rechts) und Cellulose (unten) gefunden in den Organosolv-Pulpen basierend auf der ursprünglichen Masse im frischen Stroh.

Organosolv- Verfahren (EtOH/H ₂ O; t; T) ^a	% der ursprünglichen Masse an		
	Lignin	Hemicellulose	Cellulose
Gerstenstroh frisch	100	100	100
(0/100; 150; 170)	85,4	12,8	76,8
(20/80; 150; 170)	55,7	20,6	78,8
(50/50; 150; 170)	48,5	66,2	85,3
(80/20; 150; 170)	46,9	83,3	83,4
(100/0; 150; 170)	86,7	93,8	74,5
(50/50; 60; 170)	71,5	71,9	79,1
(50/50; 60; 185)	53,6	61,9	84,7
(50/50; 60; 200)	38,6	39,4	81,6
(50/50; 60; 220)	23,0	11,4	65,3
(50/50; 240; 170)	20,1	42,8	72,2

Tabelle A27 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 64 Hydrogenolyse von Gerstenstroh und Organosolv-Pulpen mittels Ru-W/AK-Katalysator. Reaktionsbedingungen: 5 g Biomasse/Pulpe, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = SX Ultra. Die Pulpen wurden unter variierenden Reaktionsbedingungen des Organosolv-Verfahrens vorbehandelt.

Versuch	Umsatz	Ausbeute /Ma.-%							
(EtOH/H ₂ O; t; T)	%	EG	PG	BD	HD	Sor	AP	Alkohole	Andere
Gerstenstroh frisch	72,3	1,4	1,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	17,1
(0/100; 150; 170)	77,3	7,9	1,6	0,6	0,4	0,0	0,4	0,6	8,2
(20/80; 150; 170)	79,3	13,5	2,8	1,7	1,8	0,0	0,1	2,2	7,1
(50/50; 150; 170)	84,7	34,2	10,8	6,5	10,3	0,4	1,0	5,2	6,7
(80/20; 150; 170)	75,9	14,7	4,7	1,8	2,7	0,2	1,0	1,7	14,6
(100/0; 150; 170)	87,3	7,6	2,3	0,8	0,5	0,0	0,2	4,7	18,5
(50/50; 60; 170)	95,8	24,0	6,5	3,9	2,5	0,1	0,7	3,8	11,5
(50/50; 60; 185)	67,3	21,6	11,0	4,2	9,1	0,1	0,9	2,5	6,5
(50/50; 60; 200)	78,3	35,9	10,1	5,6	15,6	1,3	1,4	3,9	2,5
(50/50; 60; 220)	67,5	26,5	4,7	3,7	13,7	1,2	2,2	1,6	2,7
(50/50; 240; 170)	75,3	28,5	11,8	5,3	11,1	0,6	1,6	3,6	3,7

EG- Ethylenglycol, PG- Propylenglycol, BD- 1,2-Butandiol, HD- 1,2-Hexandiol, Sor- Sorbitol, AP (Andere Polyole)- 1-Butanol+Glycerol+1,2,6-Hexantriol+Erythritol+Xylitol, Alkohole- Methanol+Ethanol, 1- 1-Hydroxy-2-Propanon, 2- 1-Hydroxy-2-Butanon, 3- 3-Hydroxy-2-Butanon, 4- Essigsäure, Zucker- Cellobiose+Glucose+Mannose+Fructose

Tabelle A28 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 68 Die Verteilung von Lignin nach dem Organosolv-Verfahren basierend auf der ursprünglichen Masse von Lignin in dem frischen Stroh. *-Die Wiedergewinnung von Lignin nach dem Organosolv-Verfahren war aufgrund der großen Hemicellulose-Menge, die während der Ethanol-Destillation zersetzt und als Feststoff ausgeflockt wurde, nicht möglich.

Organosolv-Verfahren	Lignin-Anteil (Ma.-%) gefunden in		
(EtOH/H ₂ O; t; T) ^a	Organosolv-Pulpe	Massenverlust/ Degradation	Wiedergewinnung von Organosolv Liquor
(0/100; 150; 170)*	85,4	14,2529	-
(20/80; 150; 170)*	55,7	44,3	-
(50/50; 150; 170)	48,5	7,5	44,0
(80/20; 150; 170)	46,9	22,8	30,2
(100/0; 150; 170)	86,7	0,0	22,0
(50/50; 60; 170)	71,5	0,0	30,8
(50/50; 60; 185)	53,6	8,5	37,9
(50/50; 60; 200)	38,6	0,0	66,3
(50/50; 60; 220)*	23,0	78,0	-
(50/50; 240; 170)	20,1	48,4	31,5

Tabelle A29 Ergebnisse der Versuche zu Abbildung 69 Die Verteilung von Hemicellulose nach dem Organosolv-Verfahren basierend auf der ursprünglichen Masse von Hemicellulose in dem frischen Stroh.

Organosolv- Verfahren	Hemicellulose-Anteil (Ma.-%) gefunden in		
	Organosolv-Pulpe	Massenverlust/ Degradation	Wiedergewinnung von Organosolv Liquor
(EtOH/H ₂ O; t; T) ^a			
(0/100; 150; 170)	12,8	15,9	71,3
(20/80; 150; 170)	20,6	53,7	25,7
(50/50; 150; 170)	66,2	32,4	1,4
(80/20; 150; 170)	83,3	6,6	10,1
(100/0; 150; 170)	93,8	2,3	3,9
(50/50; 60; 170)	71,9	20,6	7,5
(50/50; 60; 185)	61,9	34,6	3,5
(50/50; 60; 200)	39,4	26,7	33,9
(50/50; 60; 220)	11,4	4,8	83,8
(50/50; 240; 170)	42,8	26,9	30,3

A4 Weitere Charakterisierungen

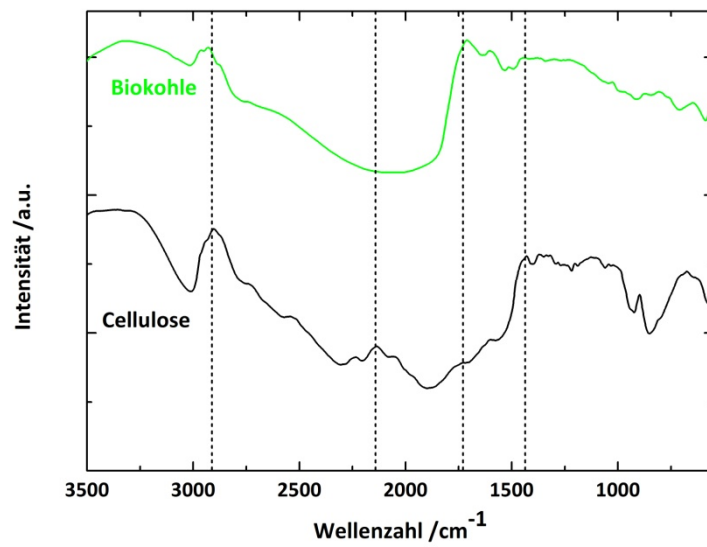


Abbildung A6 DRIFT-Spektren von frischer Cellulose und der bei dem HTC1-Versuch entstandenen Biokohle in einem Wellenzahl-Bereich von 3500 bis 550 cm⁻¹.

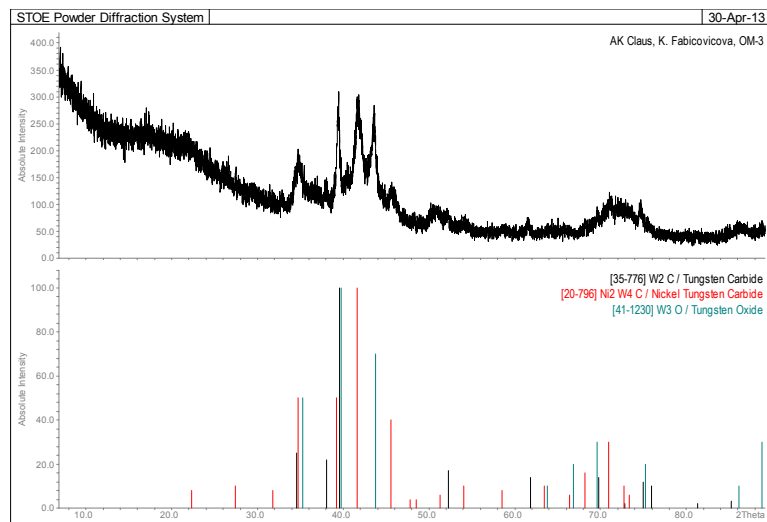


Abbildung A7 Röntgendiffraktogramm von Ni-W/AK-coIW Katalysator.

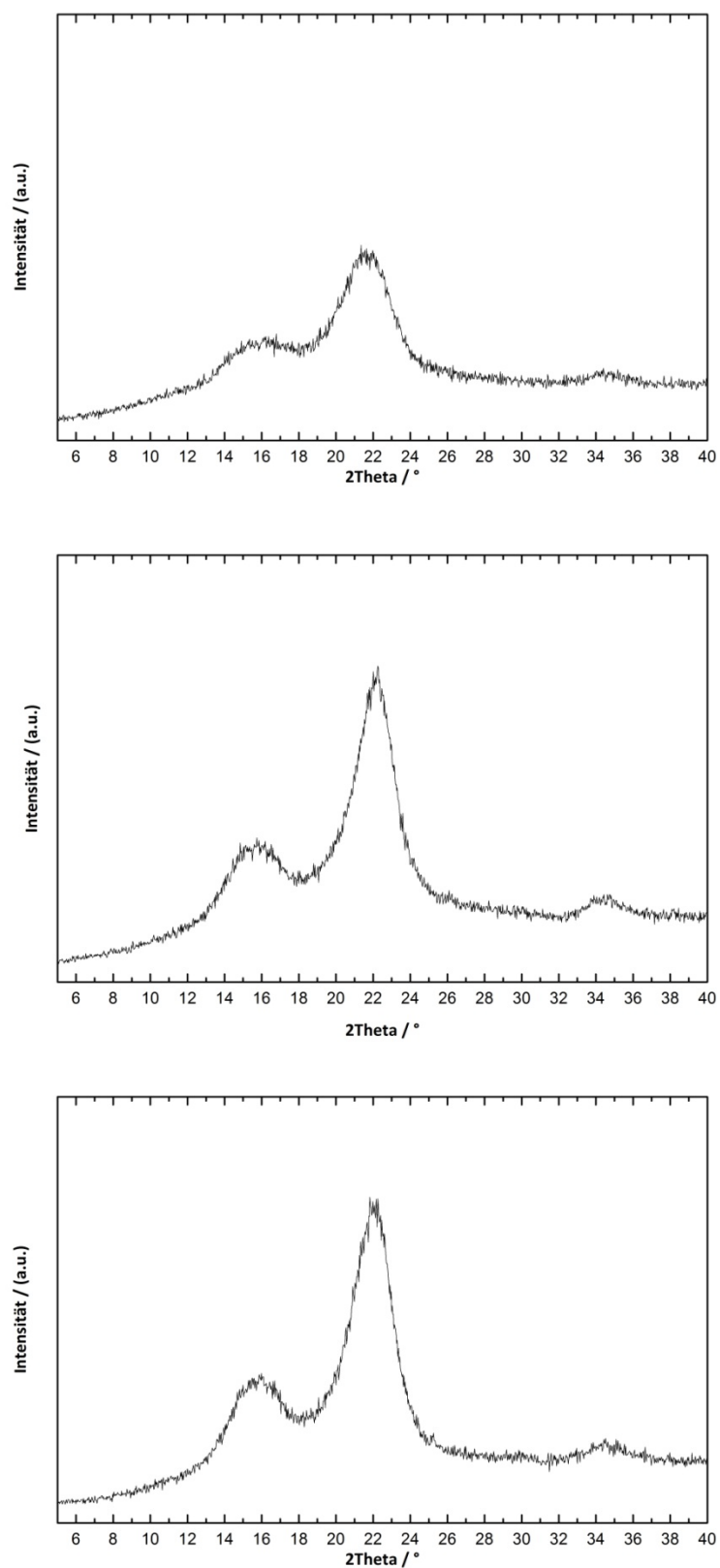


Abbildung A8 Röntgendiffraktogramme von frischem Stroh (oben) und Organosolv-Pulpen vorbehandelt bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen: 50/50 wt% Ethanol/Wasser; 150 °C; 170 Minuten (in der Mitte) und 50/50 wt% Ethanol/Wasser; 220 °C; 60 Minuten (unten).

A5 Validierung der Versuchsdurchführung und der Katalysator-Präparation

Es wurde eine Reihe von Versuchen unter Standardbedingungen durchgeführt, wobei mehrere Chargen des Ru-W/AK-Katalysators eingesetzt wurden. Ziel war es, die Präparationsmethode zur Katalysatorherstellung sowie die Versuchsdurchführung zu validieren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung A9 gezeigt. Es konnte ein Umsatz (gemittelt über die vier Versuche) bei der Hydrogenolyse von $96,2 \pm 2,7 \%$ ermittelt werden. Die Gesamtausbeute bezüglich aller entstehender Polyole liegt bei $73,8 \pm 1,6 \%$. Dabei ist Ethylenglykol das Hauptprodukt, das mit einer Ausbeute von $48,8 \pm 1,0 \%$ gebildet wird. Die Ausbeuten der anderen Polyole lagen bei $6,8 \pm 0,9 \%$ für Propylenglycol und bei $8,8 \pm 1,0 \%$ für Sorbitol. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die Ergebnisse der Versuche untereinander verglichen werden können. Genauso konnte bestätigt werden, dass die Präparation der Katalysatoren reproduzierbar ist.

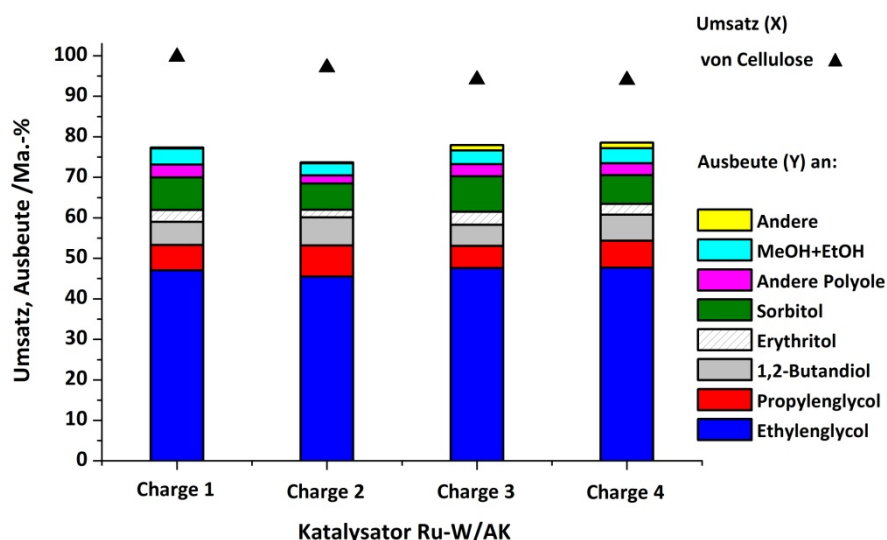


Abbildung A9 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysatoren unterschiedlicher Chargen unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

A6 Prüfung auf Stofftransportlimitierung

Die heterogen katalysierte Umsetzung von Cellulose bzw. lignocellulosehaltiger Biomasse findet in einem sehr komplexen Phasensystem (solid-solid-liquid-gas) statt. Der begrenzte Kontakt zwischen festem Katalysator und fester Cellulose verursacht eine Limitierung, die nur schwer zu beseitigen ist. Um die Filmdiffusionslimitierung, die durch eine unzureichende Durchmischung der Reaktionslösung verursacht wird, zu untersuchen, wurde eine Reihe an Versuchen für die Hydrogenolyse von Cellulose mit Ru-W/AK-Katalysator bei unterschiedlichen Rührdrehzahlen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser

Versuche sind in Abbildung A10 dargestellt. Die Variation der Rührdrehzahl in dem Bereich von 200 bis 1000 Umdrehungen pro Minute (rpm) hat gezeigt, dass ab eine Rührdrehzahl von 400 rpm keine signifikante Veränderungen in der Produktbildung (Verteilung) beobachtet wurden. Das Experiment durchgeführt mit einer Rührgeschwindigkeit von nur 200 rpm zeigte eine deutlich niedrigere Ausbeute von Polyolen von <30 Ma.-%. Anhand dieser Versuche konnte bestätigt werden, dass die ausgewählte Rührdrehzahl von 1000 rpm geeignet ist, um die Experimente ohne Einfluss der Stofftransportlimitierung, verursacht durch eine Filmdiffusion, zu realisieren.

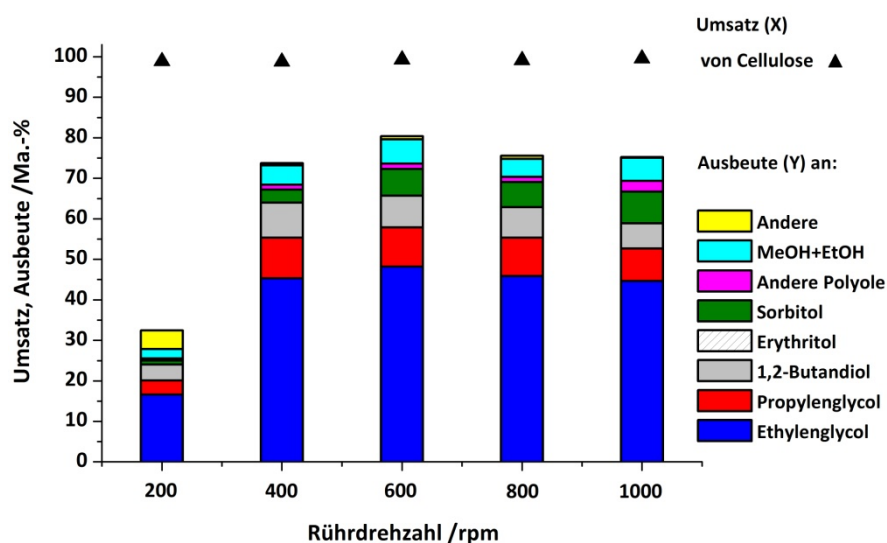


Abbildung A10 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysatoren durchgeführt bei unterschiedlicher Rührdrehzahl. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Eine Stofftransportlimitierung kann auch durch eine ungeeignete Korngröße des Katalysators verursacht werden. Um den Einfluss der Porendiffusion innerhalb des Katalysators auf die Cellulose-Hydrogenolyse zu bestimmen, wurden mehrere Katalysatoren (Ru-W/AK) mit unterschiedlicher Korngröße präpariert und für die Reaktion eingesetzt. Für die Variation der Korngröße wurde das Trägermaterial durch Sieben fraktioniert. Aus der Abbildung A11 geht hervor, dass die Katalysatoren mit einer Korngröße unter 200 µm vergleichbare Ergebnisse erzielten und somit ein Ausschluss des Effekts der Porendiffusion angenommen werden kann. Für die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren wurde eine Trägermaterial-Korngröße in dem Bereich von 63-200 µm für die Präparation gewählt.

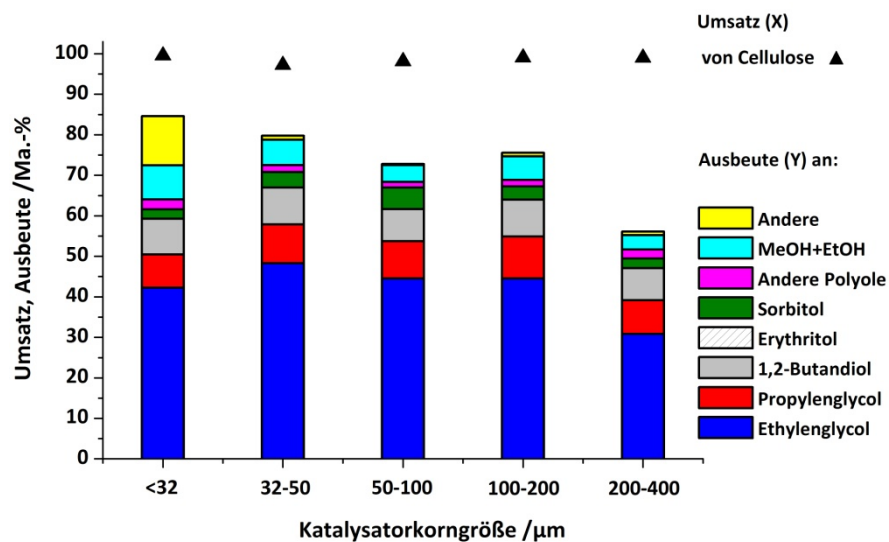


Abbildung A11 Hydrogenolyse von Cellulose mittels Ru-W/AK-Katalysatoren mit unterschiedlicher Korngröße. Reaktionsbedingungen: 5 g Cellulose, 0,5 g Katalysator, 100 g Wasser, 220 °C, 65 bar H₂-Atmosphäre, 1000 rpm, 3 Stunden Reaktionszeit. Ruthenium-Anteil = 2 Ma.-%, Wolfram-Anteil = 40 Ma.-% bezüglich WO₃, Aktivkohle = Norit Rox 0.8.

Abkürzungsverzeichnis


Lateinische Symbole

A	[m ²]	Fläche
d	[m]	Durchmesser
D	[-]	Dispersität
F	[mmol kg ⁻¹ FE ⁻¹]	Kalibrierfaktor
m	[kg]	Masse
n	[mol]	Stoffmenge
p	[Pa]	Druck
p	[-]	Anzahl Kohlenstoffatome je Molekül
S	[%]	Selektivität
T	[K]	Temperatur
V	[m ³]	Volumen
X	[%]	Umsatz
Y	[%]	Ausbeute
y	[-]	Molanteil

Abkürzungen und Indices

Ag	Silber
AFEX	Ammonia-Fiber-Explosion
AK	Aktivkohle
Al	Aluminium
AMT	Ammoniummetawolframat
Au	Gold
BET	Brunauer Emmet Teller
Br	Brom
C	Kohlenstoff
CAGR	Compound Annual Growth Rate
Ca	Calcium
CE	Kohlenstoffeffektivitätskoeffizient
CH ₄	Methan
Cl	Chlor
CNF	Kohlenstoffnanofaser
CNT	carbon nanotubes
Co	Kobalt
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DP	degree of polymerisation
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
Fe	Eisen
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fouriertransformation
GC	Gaschromatografie
H	Wasserstoff
H ⁺	Proton
H ₂ O	Wasser
HKW	heißes komprimiertes Wasser
HMF	5-Hydroxymethylfurfural

HTC	hydrothermalen Karbonisierung
i	Komponente
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IL	ionische Flüssigkeit
Ir	Iridium
IR	Infrarot
IWI	Incipient-Wetness-Imprägnierung
K	Kalium
Kal	Kalibrierung
Kat	Katalysator
LCB	Lignocellulose-basierte Bioraffinerie
Ma	Massen
max	maximal
MFC	Mass Flow Controller
Mg	Magnesium
MS	Massenspektrometer
N	Stickstoff
Na	Natrium
NaWaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NH ₃	Ammoniak
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
OH	Hydroxid
P	Phosphor
Pd	Palladium
ppm	parts per million
Pt	Platin
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
S	Schwefel
Si	Silizium
Sn	Zinn
STD	Standard
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
Verd	Verdünnung
W	Wolfram
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktometrie
Zr	Zirkonium



Katarína Fabičovicová
Taunusstr. 51
64289 Darmstadt

Darmstadt, den 09.09.2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Katarína Fabičovicová
Taunusstr. 51
64289 Darmstadt

Darmstadt, den 09.09.2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Name	Katarína Fabičovicová
Adresse	Taunusstr. 51, 64289 Darmstadt
Persönliche Daten	
Geburtsdatum	03.02.1987
Geburtsort	Trenčín/Slowakei
Staatsangehörigkeit	Slowakisch
Familienstand	Ledig
Schulbildung	
09/1993-08/2002	Andrej Bagar Grundschule in Trenčianske Teplice/Slowakei
09/2002-07/2006	Ludovít Štúr Gymnasium, Trenčín/Slowakei Abiturprüfung in den Fächern Slowakisch, Deutsch, Englisch, Biologie und Chemie
Akademischer Werdegang	
09/2006-06/2009	Slowakisch-Technische Universität in Bratislava/Slowakei Institut für Chemie- und Umweltingenieurwesen Vertiefung: Chemieingenieurwesen Bachelorarbeit unter Betreuung von doc. Ing. Pavel Ačai, PhD zum Thema: Scale-up eines Batch-Reaktors zur Gluconsäureherstellung mit Hilfe von Aspergillus Niger
09/2009-06/2011	Slowakisch-Technische Universität in Bratislava/Slowakei Institut für Chemie- und Umweltingenieurwesen Vertiefung: Chemieingenieurwesen und Sicherheitsengineering Masterarbeit unter Betreuung von doc. Ing. Ján Stopka, CSc zum Thema: Mikrofiltration von Modellsuspensionen mit keramischen Membranen
02/2012-02/2016	Technische Universität Darmstadt/Deutschland Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Fachgebiet Technische Chemie Promotion unter Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus zum Thema: Hydrogenolyse cellulosehaltiger Biomasse zur Herstellung von Polyolen Von der Katalysatorherstellung und Optimierung bis zum Bioraffinerie-Konzept
Beruflicher Werdegang	
02/2012-02/2016	Technische Universität Darmstadt/Deutschland Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Seit 03/2016	Merck KGaA Darmstadt

Katarína Fabičovicová, Darmstadt den 09.09.2016